ANALYTICA CHIMICA ACTA

Vol. 3 (1949)

BLANK
PAGE

ANALYTICA CHIMICA ACTA

INTERNATIONAL JOURNAL DEALING WITH EVERY BRANCH OF ANALYTICAL CHEMISTRY

REVUE INTERNATIONALE CONSACRÉE A TOUS LES DOMAINES DE LA CHIMIE ANALYTIQUE

INTERNATIONALE ZEITSCHRIFT FÜR ALLE GEBIETE DER ANALYTISCHEN CHEMIE

Editor

PAUL-E. WENGER *(Geneva)*

Assistant Editors

F. BURRIEL-MARTI, *Madrid*
G. CHARLOT, *Paris*
S. CLAESSON, *Uppsala*
C. DUVAL, *Paris*
F. FEIGL, *Rio de Janeiro*
L. V. FLAMACHE, *Bruxelles*
R. FLATT, *Lausanne*
J. GILLIS, *Gand*
T. P. HILDITCH, *Liverpool*
M. JEAN, *Paris*
F. LECLERC, *Liege*
C. J. VAN NIEUWENBURG, *Delft*
A. OKÁČ, *Brno*
H. A. J. PIETERS, *Geleen*
N. STRAFFORD, *Manchester*
A. TISELIUS, *Uppsala*
R. VIOLLIER, *Basel*
F. WOKES, *London*
J. P. YOE, *Charlottesville*

VOL. 3 1949

ELSEVIER PUBLISHING COMPANY, INC.

NEW YORK AMSTERDAM

Anal. Chim. Acta, Vol. 3, p. 1—718, 1949

Printed in The Netherlands by
MEIJER'S BOEK- EN HANDELSDRUKKERIJ - WORMERVEER

ANALYTICA CHIMICA ACTA

VOL. 3 (1949)

SUBJECT INDEX

Chr. = Chromatography — chromatographie — chromatographische Analyse
Col. = Colorimetric analysis — colorimétrie — kolorimetrische Analyse
Gen. = General — généralités — Allgemeines
Grav. = Gravimetric analysis — gravimétrie — gravimetrische Analyse
Id. = Identification reactions — identification (réactions) — Identifizierungsreaktionen
M. = Miscellaneous — divers — Verschiedenes
Pol. = Polarography — polarographie — Polarographie
Pot. = Potentiometric, conductometric and electrometric analysis — potentiométrie, conductométrie et électrométrie — potentiometrische, konduktometrische und elektrometrische Analyse
p. = Spectrographic analysis — spectrographie — spektrographische Analyse
hr. = Theoretical — théorie — Theoretisches
Th.G. = Thermogravimetric analysis — analyse thermogravimétrique — Thermogravimetrische Analyse
ol. = Volumetric analysis — volumétrie — volumetrische Analyse

	Chr.	Col.	Gen.	Grav.	Id.	M.	Pol.	Pot.	Sp.	Thr.	Th.G.	Vol.
Acetoin						606						
Acétoïne						606						
cide permanganique						543						
Acides et bases										285		
Acier Cr-Ni18/8									377			
Ag				660	21, 31, 180							78
Al				108	561						191	586
Alcool					310, 417							
miante											163	
mmonia												165, 428
Anhydride sulfureux						137						
As				96, 100	295							100
Asbest											163	
Asbestos											163	
Au					21, 32							126
Austausch (Isotop)						226						
B		481										
Be		89, 108										

	Chr.	Col.	Gen.	Grav.	Id.	M.	Pol.	Pot.	Sp.	Thr.	Th.G.	Vol.
Bi				642	295			642				
Book review						516, 628, 707, 708						
Br	222					222						
Bücherbesprechungen						516, 628, 707, 708						
Butanediol						606						
Butanediol fermentation						606						
Butanediolgärung						606						
Ca					561							
Carbon monoxide						445						
Cd					567							
Cl	222					222						
CN−					300, 564							
CNS−		277			557			272				272
Co		679			569		252					
Cr		262									345	
Cr–Ni Stahl 18/8									377			
Cu				100, 660	180, 295							65
Cu group	476											
Cyanid					300, 564							
Cyanure					300, 564							
Degré de polymerisation						440						
Degree of polymerisation						440						
Diacetyl						606						
Dimethylglyoxim		635				610						
Dureté de l'eau						360						
Eau				397		397						
Eau oxygénée					38							
Echange isotopique						226						
Edelmetalle					27							
Electrode							686	370				
Empfindlichkeit					629							
Etincelles à basse tension									228			
Eu											189	
F−					563							
Fe		277			15, 21	547	252					65
Fermentation butanediolique						606						
Ferricyanid					297, 559							
Ferricyanure					297, 559							

	Chr.	Col.	Gen.	Grav.	Id.	M.	Pol.	Pot.	Sp.	Thr.	Th.G.	Vol.
Ferrocyanid					297, 559							
Ferrocyanure					297, 559							
Ferrocyanure d'uranyle					34							
Ferrous propylene diamine sulphate												433
Frontal sharpness	452											
Ga											324	
Gd											438	
Härte des Wassers						360						
Halogenid	222					222						
Halogénures	222					222						
Hardness in water						360						
Harnstoff		674				674						
Hexachlorcyklohexan (γ)						206						
Hg.				100	21, 31			489				100
Hydrogen peroxide					38							
Hydrosulfite												62
8-Hydroxychinolin			561		15, 561							585
8-Hydroxyquinoléine			561		15, 561							585
In											330	
Indicators												578
Indikatoren												578
Infrared spectroscopy			169						169			
Infrarospektrographie			169						169			
Isotopenaustausch						226						
Isotopic exchange						226						
Kieselsäure		383		315								
Kohlenmonoxyd						445						
Li					572							
Livres (revue)						516, 628, 707, 708						
Low tension spark									228			
Manganimolybdate			1									
Métaux nobles					27							
Mg.					561		693					
Mn.		144, 262, 517	517		632	543					599	
Multijet electrodes							686					
N (org.)						674						674, 665

	Chr.	Col.	Gen.	Grax.	Id.	M.	Pol.	Pot.	Sp.	Thr.	Th.G.	Vol.
Na					405, 409, 412							
Ni	468	635										
Nickelimolybdate			1									
Niederspannungsfunken									228			
Noble metals					27							
O												353
Oxin			561		15, 561							585
8-Oxychinolin			561		15 561							585
Oxyde de carbone						445						
Pb											663	
Pd					21, 32, 300							
Permanganate (form.)		517	517									
Permanganatbildung		517	517									
Permanganic acid						543						
Permangansäure						543						
Peroxyde d'hydrogène					38							
Polymerisationsgrad						440						
Pr												433
Propylendiamin-Eisen(II) sulphat											186	
Pt					21							
Rare earths			41		41							
Re		113										
Rhodanid		277						272				272, 69
Säuren Basen										285		
Sb					295							
Sc											183	
Schwefeldioxyd						137						
Seltene Erden			41		41							
Sensibilité					629							
Sensitivity					629							
Silica		383		315								
Sn				642								
Sn group	476											
Spectroscopie infrarouge			169						169			
Stahl (Cr–Ni 18/8)									377			
Steel (Cr–Ni 18/8)									377			
Sulfate de fer(II) propylène diamine												433
Sulphur dioxyde						137						
Tannin					290, 315, 320							
Te						226						
Terres rares			41		41							

	Chr.	Col.	Gen.	Grav.	Id.	M.	Pol.	Pot.	Sp.	Thr.	Th.G.	Vol.
Th				642							589	
Th citrate						422						
Th oxalate						422						
Th tartrate						422						
Thiocyanate		277			557			272				69, 272
Thioharnstoff												53
Thiourea												53
Ti				642	320							
Ti citrate						422						
oxalate						422						
tartrate						422						
Tl				83	83			158				73, 78
Trilon B							252					
U											335	656
Uranyl ferrocyanid.					34							
Uranyl, ferrocyanure					34							
Urea		674				674						
V					15, 36							
Wasser				397		397						
Wasserstoffsuperoxyd					38							
Water				397		397						
Zones	452											
Zonentrennung	452											
Zr				642								
Zr citrate						422						
oxalate						422						
tartrate						422						

ANALYTICA CHIMICA ACTA

Vol. 3 (1949)

AUTHOR INDEX

Bates, E., and Belcher, R., Studies in the analytical chemistry of sodium
  I. Fluoaluminic acid and fluoferric acid as reagents for sodium 405
  II. Resorcinol sulphonic acid as a reagent for sodium 409
  III. 6-8-Dichlorobenzoylen urea as a reagent for sodium 412
Baumfeld, L., see Feigl, F.
Beck, G., und Gasser, A., Beiträge zur analytischen Chemie der seltenen Erden 41
Belcher, R., Reversible indicators for use in potassium bromate titrations 578
——, see Bates, E.
Besso, Z., see Wenger, P. E.
Besson, J., Le dosage électrolytique du thallium 158
——, see Dupuis, Mme Thérèse
Booy, H., and Waterman, H. I., A rapid molecular distillation method for the determination of the degree of polymerization 440
Brada, Z., Über quantitative Thioharnstoffbestimmung
  I. Volumetrische Bestimmung . . 53
Burriel-Marti, F., and Perez, F. P., Application of the chromatographic technique to the qualitative analysis of nickel traces. 468
——, and Lucena Conde, F. Contribution to the study of the reduction of ferric salts with sulphurous acid. 547
Buscarons, F., Marín, J. L., et Claver, Nouvelle recherche qualitative des alcools avec le complexe vanadium-oxine 310
——, —— et ——, J., Macro et semi micro recherche des alcools en présence d'autres dissolvants au moyen du complexe vanadium oxine . . 417
Charlot, G., Lacroix, S., et Wolff, J. P., Remarques sur les définitions des acides et des bases. 285
Claver, J., see Buscarons, F.
Cooke, W. D., Hazel, F., and McNabb, W. M., Volumetric determination of small amounts of uranium (chromous chloride as reducing agent) 656
Cottin, M., see Haïssinsky, M.
Cropper, F. R. and Hamer, A., A review of infra-red spectroscopy in analytical chemistry 169
Dalen, E. van, und Vries, G. de, Eine Tüpfelreaktion auf Cadmium . . . 567
Dam, J. W., see Deinum, H. W.
Daudel, Pascaline, see Martin, Monique
Deinum, H. W., and Dam, J. W., Determination of small quantities of oxygen 353
de Vries, G., see Vries, G. de.
Drake, B., A study of some factors governing frontal sharpness in adsorption analysis 452
Dupuis, Mme Thérèse, Sur la pesée du plomb sous forme de tungstate 663
——, Besson, J. et Duval, Cl., Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques
  XXVIII. Dosage du manganèse . 599
—— et Duval, Cl., Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques
  XVIII. Dosage du scandium . . 183
  XIX. Dosage du praséodyme. . 186
  XX. Dosage de l'europium . . 189
  XXI. Dosage de l'aluminium . 191
  XXII. Dosage du gallium . . . 324
  XXIII. Dosage de l'indium . . . 330
  XXV. Dosage du chrome . . . 345
  XXVI. Dosage du gadolinium . 438
  XXVII. Dosage du thorium . . . 589
Duval, Cl., Pyrolyse de l'amiante . . . 163

——, Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques
  XXIV. Dosage de l'uranium . . . 335
——, see Dupuis, Mme Thérèse
Duval, Raymonde, Applications analytiques de la phénothiazine . . . 21
Eeckhout, J., Quantitative spectrochemical analysis of Cr-Ni (18/8)-steel, steel, using solutions and a Hilger medium spectrograph 377
Eichhorn, F., see Rappaport, F.
Faucherre, J., see Souchay, P.
Feigl, F., und Baumfeld, L., Analytische Auswertung von Reaktionen mit geschmolzenen 8-Oxychinolin . 15
—— und ——, Nachweis und gravimetrische Bestimmung von Thallium mit 8-Hydroxychinolin und 2.5-Dibrom-8-hydroxychinolin . . . 83
—— and Feigl, H. E., On the reactivity of innercomplex-bonded palladium. A new specific test for cyanides in alkaline solutions 300
—— and Heisig, G. B., Analytic aspects of the chemical behaviour of 8-Hydroxyquinoline (oxine) . . . 561
Feigl, H. E., see Feigl, F.
Flaschka, H., Über die Angabe der Empfindlichkeit von Nachweisreaktionen 629
Fóti, Gy., see Schulek, E.
Gambarin, F., see Pavolini, T.
Gasser, A., see Beck, G.
Gauguin, R., Remarque sur l'oxydation des thiocyanates par l'iodate . . . 272
——, Remarques sur les indications des électrodes de platine et d'argent . 370
——, Conductimétrie des complexes cyanés du mercure (II). Application au dosage 489
Grosdenis, Odette, Oxydation des sels manganeux par les persulfates en milieu alcalin. 632
Hahn, F. L., Ein einfaches Verfahren zum Bestimmen von Hydrosulfit . 62
——, Die jodometrische Bestimmung von Eisen und Kupfer 65
Haïssinsky, M., et Cottin, M., Séparation quantitative des tellurites et tellurates; application à l'étude de l'échange isotopique 226
—— et Yang Jeng-Tsong, Sur la stabilité de quelques complexes organiques les éléments des quatrième et cinquième groupes du système périodique.
  I. Oxalates, citrates et tartrates de Ti, Zr et Th 422
Hamer, A., see Cropper, F. R.
Hazel, F., see Cooke, W. D.
Heisig, G. B., see Feigl, F.
Holness, H., Tannin as a reagent in qualitative analysis 290
—— and Mattock, G., Tannin as a reagent in quantitative analysis. . . 320
—— and Pate, B. D., The precipitation of silica by tannin 315
Hooreman, M., Microdosages des composés caractéristiques de la fermentation butanediolique 606
——, Sur les combinaisons de la diméthylglyoxime avec le nickel peroxydé 635
Hoste, J., Diphenylbenzidine as a reagent for vanadium 36
Ingram, G., The use of silver vanadates as absorbents for sulphur dioxide . 137
Jansen, Miss N. F., see Kamer, J. H. van de
Janssen, C., and Spruit, D., Determination of low degrees of hardness in water using a soap solution according to Clark. II 360
Jean, M., Sur la séparation analytique des arséniates de zirconium en vue du dosage de l'arsénic 96
——, Dosage du cuivre, du mercure et de l'arsénic en présence prédominante du fer 100
Jewsbury, A., and Osborn, G. H., The photometric determination of boron with morin (3 : 5 : 7 : 3′ : 4′ pentahydroxy-flavone) 481
—— and ——, Some further analytical applications of ammonium benzoate. An investigation into the uses and limitations of ammonium benzoate for the quantitative estimation of tin, titanium, zirconium, thorium, bismuth and cerium, and for their separation from other elements. 642
Kamer, J. H. van de, and Miss Jansen, N. F., Determination of the water content of foods. II. Indirect determination of water in potato starch by means of phosphorus pentoxide as a reference method and in serial analysis 397
Kohn, M., Some reactions of uranyl ferrocyanide 34
——, The reduction of ferricyanides and a sensitive test for the detection of hydrogen peroxide 38
——, Precipitations by copper in presence of alkali cyanides and alkali. 295

——, Some reactions of ferrocyanides and ferricyanides 297
——, Reaction of thiocyanates with ironcyanogen compounds of silver. 557
——, Solubility of ferrocyanides and ferricyanides in sodium pyrophosphate 559
——, The detection of cobalt by the microcosmic salt bead 569
Labalade, M., see Lacroix, S.
Lacroix, S., et Labalade, M., Dosage colorimétrique du manganèse et du chrome 262
—— et ——, Dosage colorimétrique précis de la silice. Applications . . 383
——, see Charlot, G.
Lederer, M., The separation of the copper and tin groups by partition chromatography on paper . . . 476
Lindsley, Ch. H., and Yoe, J. H., A continuously indicating instrument for carbon monoxide in air . 445
Lucena Conde, F., see Burriel-Marti, F.
Machemer, P. E., and McNabb, W. M. The semimicro destillation of ammonia into 4% boric acid solution. Accuracy and precision of the method 428
Macher, F., see Mika, J.
Marín, J. L., see Buscarons, F.
Martin, Monique, Jeng-Tsong Y. et Daudel, Pascaline, Sur l'application de la radioactivité à l'étude de l'analyse chromatrographique. Quelques remarques sur la fixation des ions halogénhydriques 222
Mattock, G., see Holness, H.
McNabb, W. M., see Cooke, W. D.
——, see Machemer, P. E.
Mehrotra, R. C., Argentometric titrations of thiocyanate ions using adsorption indicators 69
——, Tetrabromophenolsulphonphthalein as adsorption indicator:
  I. Volumetric estimation of thallium 73
  II. Volumetric estimation of silver and thallium 78
Mika, J., Macher, F., und Vorsatz, B., Der Niederspannungsfunken als Lichtquelle der quantitativen Spektralanalyse. 228
Milazzo, G., The microdetermination of gold with hydroquinone and o-dianisidine 126
Monnier, D., Rusconi, Y., et Wenger, P. E., A propos du masquage du magnésium par le zinc. Une méthode polarographique de dosage du magnésium 693
——, see Wenger, P. E.
Nieuwenburg, C. J. van, and Uitenbroek, G., On the microscopic detection of lithium 572
Nutten, A. J., Ferrous propylene diamine sulphate. A new oxidimetric standard 433
Nydahl, F., The determination of manganese by the peroxidisulphate method 144
Osborn, G. H., and Jewsbury, A., The determination of aluminium by the ammonium benzoate method. An investigation into factors affecting the separation and estimation of aluminium and beryllium 108
——, see Jewsbury, A.
Ovenston, T. C. J., and Parker, C. A. Some notes on the reaction between ferric and thiocyanate ions 277
Parker, C. A., see Ovenston, T. C. J.
Pate, B. D., see Holness, H.
Payne, S. T., The use of multi-jet electrodes in polarographic analysis . . 686
Pavolini, T., et Gambarin, F., L'acide p-diméthylaminobenzylidène-thiobarbiturique et ses dérivés dans la recherche des métaux nobles. . . 27
—— et ——, L'acide trithiobarbiturique dans la recherche de l'argent et du cuivre 180
Perez, F. P., see Burriel-Marti, F. . .
Pieters, H. A. J., Notes on analytical procedures. VI. Determination of ammonia by the formaldehyde method 165
Rappaport, F., and Eichhorn, F., Ultra-micro-methods for the determination of non-protein-nitrogen and urea 674
Rusconi, Y., see Monnier, D.
Sandell, E. B., Determination of beryllium in silicate rocks 89
Schaal, R., et Souchay, P., Sur les mangani- et nickelimolybdates . . 1
Schulek, E., und Fóti, Gy., Mikrogrammverfahren zur Bestimmung des organisch gebundenen Stickstoffes nach der Kjeldahlmethode. 665
Shome, S. C., Colorimetric determination of cobalt with *iso*nitroso dimethyl dihydroresorcinol 679
Souchay, P., et Faucherre, J., Dosages polarographiques du cobalt et du fer à l'aide de nouvelles solutions

de base au trilon 252
——, see Schaal, R.
Spicer, G., see Strickland, J. D. H.
Spruit, D., see Janssen, C.
Strickland, J. D. H., and Spicer, G., An investigation of the kinetics of the formation of permanganate from divalent manganese using periodic acid as oxidant 517
—— and ——, A note on the distillation od permanganic acid from sulphuric acid solutions 543
Tribalat, Suzanne, Extraction et dosage de traces de rhénium, en particulier dans les molybdénites . . 113
Uitenbroek, G., see Nieuwenburg, C. J. van
Van Dalen, E., see Dalen, E. van
Van de Kamer, J. H., see Kamer, J. H. van de
Van Nieuwenburg, C. J., see Nieuwenburg, C. J. van
Vorsatz, B., see Mika, J.
Vries, G. de, see Dalen, E. van
Waterman, H. I., see Booy, H.
Wenger, P. E., Monnier, D., et Besso, Z., A propos du dosage gravimétrique de l'argent et du cuivre, au moyen de l'α-nitroso-β-naphthol . 660
——, see Monnier, D.
Willermain, M., Généralisation de la méthode d'analyse de Thorpe et application au dosage de l'isomère γ dans l'hexachlorcyclohexane technique 206
Wolff, J. P., see Charlot, G.
Yang Jeng-Tsong see Haïssinsky, M.
——, see Martin, Monique
Yoe, J. H., see Lindsley, Ch. H.

BOOK REVIEWS

J. Barcelo, *Les réactifs organiques en analyse minérale* (Los reactivos orgânicos en analisis inorgânico). . 516
R. Flatt, *Précis d'analyse qualitative* . . 708
C. J. van Nieuwenburg et P. C. Wenger, *Tableaux des Réactifs pour l'analyse minérale* 628
Yang Jeng-Tsong, see Haïssinsky, M.
——, see Martin, Monique
Yoe, J. H., see Lindsley, Ch. H.
Synthèses organiques. Vol. II. Traduction française par R. Marey et G. Thomas, sous la direction de J. Colonge 707
Traité élémentaire de chimie par Troost et Péchard. 24e édition par G. Champetier 707

COMMUNICATIONS

XXIIe Congrès international de chimie industrielle 514
The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy February 15-17, 1950 706

IN MEMORIAM

R. Viollier 705

BLANK
PAGE

SUR LES MANGANI- ET NICKÉLIMOLYBDATES

par

R. SCHAAL ET P. SOUCHAY

Laboratoire d'Enseignement Pratique de Chimie, Sorbonne, Paris (France)

Ce travail a pour but, en faisant appel à des méthodes analytiques appropriées (d'où la raison de sa parution dans ce périodique) de dissiper la confusion régnant sur le nombre et la constitution des manganimolybdates. Un travail de ZAMBONINI-CAGLIOTI semblait avoir simplifié considérablement la question, en les ramenant à un seul type, mais la formule qu'ils lui attribuent est incorrecte. Nous étudions également un nickélimolybdate, qui présente un grand intérêt, car c'est un des rares composés du nickel tétravalent que l'on puisse préparer facilement.

INTRODUCTION

En traitant un sel manganeux, en présence d'un excès de molybdate acide (para, di ou tri molybdate), par un oxydant, on obtient des cristaux rouges de complexes molybdiques du manganèse, où ce dernier revêt une valence supérieure à 2. Ces complexes furent découverts en 1854 par STRUVE[11] et leur étude reprise par PÉCHARD en 1897[6], puis ROSENHEIM-ITZIG[8], l'année suivante. Leurs travaux présentent de telles divergences, quant à la composition des substances obtenues, qu'une étude systématique s'imposait: elle fut l'œuvre de FRIEDHEIM et ses collaborateurs (SAMELSON[1], ALLEMANN[2]), au début de ce siècle, mais leur contribution ne semble pas avoir apporté de notables éclaircissements. En 1907, HALL[4] pense qu'une seule série, du type $MnO_2 . 9\ MoO_3 . 3\ R_2O$* est vraiment bien définie, mais ses méthodes d'analyse ont été critiquées. La question fut reconsidérée en 1928 par MEINHARD-WOLFF (*Diss.* Berlin) qui croit à l'existence de plusieurs complexes de Mn tri et tétravalent, puis en 1929 par ZAMBONINI-CAGLIOTI[12]. D'après ces derniers, la multiplicité des combinaisons décrites qui dépend:

— de la nature de l'oxydant (halogène, persulfate, eau oxygénée, permanganate, etc.);

— des proportions, et du temps d'action, serait due:

1. Au mélange d'un complexe défini avec un excès de molybdate acide n'ayant pas réagi (ce qui tend à augmenter le rapport Mo/Mn).

2. A l'oxydation incomplète du Mn^{+2} par les agents oxydants utilisés, ce qui conduit à des mélanges combinaisons, ou cristaux mixtes d'un composé de Mn^{+4},

---

* R désigne un métal monovalent.

Bibliographie p. 14.

avec du Mn^{+2}*, d'où existence d'un degré de valence variable suivant les proportions Mn^{+4}/Mn^{+2} réglant cet ensemble.

3. A l'imperfection des méthodes analytiques, particulièrement en ce qui concerne le dosage de Mn total, rendu difficile parce qu'il se trouve à l'état complexe, et en présence d'un gros excès de Mo, et en ce qui concerne la détermination du pouvoir oxydant de ce Mn, seul moyen d'information sur sa valence.

De leur étude particulièrement méthodique, ZAMBONINI-CAGLIOTI concluent que toutes les combinaisons décrites se ramènent à un type unique, qu'ils formulent, pour le sel ammoniacal:

$$Mn_2O_3.\ 13\ MoO_3.\ 4(NH_4)_2O.\ 9\ H_2O,$$

mais qu'ils préfèrent, pour des raisons d'analogie avec les hétéropolyacides, représenter sous la forme d'une combinaison double d'un hétéropolycomplexe dérivé de Mn^{+4}**, et de molybdate manganeux, soit:

$$[Mn^{+4}\ (Mo_2O_7)_6]\ (NH_4)_8.\ MoO_4Mn^{+2}.\ 9\ H_2O$$

L'un de nous, dans un travail récent[10], a déjà relevé le peu de vraisemblance de cette dernière représentation, ainsi que l'impossibilité d'obtenir une combinaison de Mn^{+4} apparentée aux hétéropolycomplexes de Si ou Ge, du moins dans les conditions opératoires données en 1935 par ILLINGWORTH-KEGGIN[5].

Parallèlement au complexe de Mn, HALL a préparé un composé nickélique auquel il attribue la même composition. ZAMBONINI-CAGLIOTI ont également préparé le composé nickélique dont ils ont reconnu l'identité de composition et l'isomorphisme avec le complexe manganique***.

Enfin, nous avons eu connaissance tout récemment d'une courte note de RAY[7], qui étudie le comportement magnétique du complexe de nickel, et qui admet la composition donnée par HALL.

BUT DU PRÉSENT TRAVAIL

La lecture de notre introduction suffit à elle seule à poser le problème:

1. Les complexes décrits par nos prédécesseurs dérivent-ils de Mn^{+3} ou Mn^{+4}?

2. En existe-t-il un type unique, ou au contraire différentes espèces, de composition variant avec le mode opératoire?

Pour y répondre, nous nous sommes attachés:

1. A oxyder complètement le Mn^{+2}, de façon à ne pas être gênés dans nos interprétations par l'existence de Mn^{+2} non oxydé, qui pourrait:

a) soit conduire à la formation simultanée de complexe de Mn^{+2}, dont l'existence est connue,

---

* En particulier, dans les sels alcalins, une partie du métal alcalin, serait remplacé par Mn^{+2}.

** Analogue aux silico et germano-molybdates.

*** D'ailleurs les formules qu'ils leur attribuent, diffèrent de celles de HALL, comme nous l'avons vu.

Bibliographie p. 14.

b. soit remplacer isomorphiquement et de façon partielle le métal alcalin dans le complexe.

2. A employer des méthodes analytiques éprouvées, dont l'absence est sans nul doute responsable de l'extraordinaire confusion rencontrée dans la littérature.

3. A faire varier les conditions opératoires pour voir si elles influaient sur le type du complexe.

SUR LA VALENCE DU MANGANÈSE DANS LES MANGANIMOLYBDATES[10]

Oxydons un sel de Mn^{+2}, en présence d'un fort excès de paramolybdate d'ammonium*. Il faudra une quantité d'oxydant supérieure, si le Mn se trouve à l'état de Mn^{+4} dans le complexe, à ce qu'elle serait s'il était à l'état de Mn^{+3}. Evidemment, pour pouvoir en juger, faut-il que l'action de l'agent oxydant soit quantitative, ce qui n'est pas toujours le cas; celui-ci agit souvent selon une réaction équilibrée, ou exerce même une action destructrice sur le produit final (c'est le cas de l'eau oxygénée, comme nous le verrons). Cependant si, empruntant une idée due à PÉCHARD, nous employons MnO_4K comme oxydant, nous remarquons que, grâce à son potentiel d'oxyation élevé, qui lui permet de réagir quantitativement, il peut être utilisé en quelque sorte comme réactif de titrage; ainsi, pour une teneur donnée de Mn^{+2}, il faudra, s'il entre à l'état tétravalent dans le complexe, utiliser 2 fois plus de solution de MnO_4K pour l'oxyder, que s'il y apparaît à l'état trivalent.

Mode opératoire

En raison du fait que l'addition de MnO_4K à une solution d'ions Mn^{+2} dans le paramolybdate d'ammonium donne une petite quantité d'oxydes supérieurs de Mn colloïdaux, on opère de façon inverse (addition de SO_4Mn à une solution de MnO_4K dans le paramolybdate).

Dissoudre 1 g de MnO_4K pur dans un litre de solution renfermant 80 g de paramolybdate d'ammonium cristallisé. Faire des prises d'essais de 10 ml qu'on additionne, en chauffant légèrement, de quantités croissantes de SO_4Mn (0.105 M).

En examinant les tubes dans l'ordre des additions croissantes de SO_4Mn, on remarque que dès les premières additions, le liquide prend une teinte rouge vin qui se maintient constamment (à l'intensité près) pour disparaître brusquement aux environs de 0.9 ml, en faisant place à une teinte jaune orange, claire et très pure. Au-delà de ce virage remarquablement net, la coloration se maintient constante.

Or s'il y a formation de complexe de Mn^{+4}, la réaction:

$$2\ Mn^{+7} + 3\ Mn^{+2} \rightarrow 5\ Mn^{+4}$$

exige 0.9 ml de solution manganeuse;

---

* Il n'y a aucun inconvénient à utiliser ici un excès de paramolybdate, puisque seul nous intéresse, pour le moment, l'état du Mn. Par contre, on aura la certitude d'avoir une réaction complète, dans le cas où elle serait réversible.

Bibliographie p. 14.

Elle en exige 2.4 ml s'il y a formation de complexe de Mn^{+3} suivant:

$$Mn^{+7} + 4\,Mn^{+2} \rightarrow 5\,Mn^{+3*}$$

Les résultats obtenus prouvent sans contestation possible que les manganimolybdates renferment Mn à l'état tétravalent.

MÉTHODES D'ANALYSE UTILISÉES

A. SEL D'AMMONIUM

1. *Dosage du manganèse*

a. *Volumétrie:* En présence d'un mélange d'acides oxalique et sulfurique, nous avons constaté que le complexe est détruit, et, comme en milieu oxalique acide la valence stable de Mn est 2, on peut en déduire la quantité de Mn contenue dans la prise d'essai, d'après la quantité d'acide oxalique nécessaire pour y faire passer Mn de la valence 4 à la valence 2.

Exemple: On dissout une prise d'essai d'environ 0.5 g dans 50 ml d'eau + 20 ml d'acide oxalique N/10, on chauffe à 70° jusqu'à décoloration, on laisse refroidir, on ajoute 2.5 ml de SO_4H_2 concentré, et on titre l'excès d'acide oxalique par MnO_4K N/4. Le virage est net**.

b. *Gravimétrie:* Le Mn ayant un degré de valence bien déterminé (et qui est de 4), il semble superflu de le doser par une autre méthode. Nous l'avons fait cependant dans quelques cas par voie gravimétrique: les résultats concordaient toujours avec la volumétrie, preuve supplémentaire de la tétravalence.

Exemple: Dissoudre environ 2.5 g de complexe dans 200 ml d'eau à l'ébullition, ajouter 20 ml d'ammoniaque puis, 5 ml d'eau oxygénée à 30 volumes. Laisser 1/4 d'heure au bain-marie, filtrer sur filtre sans cendres, laver avec une solution de nitrate d'ammonium à 1%, sécher à l'étuve, calciner, reprendre par quelques gouttes de SO_4H_2 concentré, chauffer à 500°, et peser à l'état de SO_4Mn***.

2. *Dosage du molybdène*[3]

L'oxinate de Mo précipite à p_H 3.6 env. Dans ces conditions, celui de Mn est soluble. On fait une prise d'essai d'environ 0.5 g qu'on dissout dans 100 ml d'eau acidifiée par 2 ml d'HCl concentré et on chauffe jusqu'à décoloration (cette dernière prouvant que le complexe est détruit), neutraliser exactement par l'ammoniaque, puis acidifier franchement par l'acide acétique. Précipiter à l'ébullition par quelques ml de réactif à l'oxine (2.5 g d'oxine dissoute dans 5 ml d'acide acétique pur et étendu à 50 ml par de l'eau chaude), prolonger l'ébullition 2 à 3 min. et s'assurer que le liquide surnageant est coloré en jaune. Filtrer sans tarder sur creuset taré en verre fritté no. 3; sécher à 130° (cœfficient: 0.2307 pour Mo).

---

* Elle en exige un volume intermédiaire s'il y a formation simultanée de complexes des 2 valences.

** Nous avons vérifié, en ajoutant intentionnellement des quantités variables de paramolybdate d'ammonium, que la présence de Mo, qui cependant forme des complexes avec l'acide oxalique, n'a aucune influence sur le dosage oxydimétrique de ce dernier.

*** Nous avons vérifié, en opérant sur des quantités connues de Mn, que le dosage de celui-ci dans nos complexes par la méthode indiquée, était exact, contrairement aux réticences de **Zambonini-Caglioti**, qui pensaient expliquer ainsi les résultats par défaut de leurs prédécesseurs.

Bibliographie p. 14.

3. *Dosage de l'ammoniaque*

Il se fait par acidimétrie, après l'avoir déplacé par NaOH. Dissoudre la prise d'essai dans quelques ml d'eau chaude, refroidir, ajouter 5 ml de SO_3Na_2 saturé*, puis un excès de NaOH concentré, chauffer et recueillir le NH_3 dans un acide titré suivant la méthode habituelle.

B. CAS DES SELS DE Ag, Ba, Rb

1. *Dosage d'Ag*

Une prise d'essai de 0.5 g est mise en suspension dans 100 ml d'eau additionnée de 1 ml d'HCl concentré, on porte 1/2 heure à 90°, et laisse reposer quelques heures AgCl formé à l'abri de la lumière, filtrer sur creuset no. 4. Sécher à 130° et peser.

Le filtrat, neutralisé à l'ammoniaque, sert au dosage du Mo (opérer comme précédemment).

2. *Dosage de Ba*

Mettre en suspension une prise d'essai de 0.5 g, dans 100 ml d'eau additionnée de 1 ml d'HCl concentré, on porte à 90° et lorsque tout est dissous on verse 2 ml de SO_4H_2 concentré; abandonner 1 heure au bain-marie et filtrer le SO_4Ba sur creuset no. 4. Sécher et peser.

Le dosage de Mo dans le sel de baryum se fait sur une nouvelle prise d'essai, et comme dans le cas du sel d'ammonium.

3. *Dosage de Mn*

On opère comme pour le sel d'ammonium. En particulier, pour le sel de Ba, la présence de SO_4Ba ne gêne pas l'appréciation du virage.

4. *Autres constituants* (en particulier H_2O):

Nous en parlerons à propos de chacun des sels.

COMPOSITION DU SEL D'AMMONIUM

Etant donnée la diversité des produits trouvés par différents auteurs (rapports Mo/Mn différents), on pouvait se demander si la concentration du paramolybdate d'ammonium utilisé n'influait pas sur la composition du produit final**.

---

* SO_3Na_2 a pour but de transformer en Mn^{+2} le Mn^{+4}, afin d'empêcher éventuellement ce dernier d'oxyder l'ammoniaque.

** Par exemple par formation de cristaux mixtes entre un complexe unique et le paramolybdate.

Bibliographie p. 14.

Afin d'éclaircir cette question nous avons préparé notre complexe en présence de proportions très différentes de paramolybdate.

Modes opératoires

1. Dissoudre 0.2 M (247.2 g) de paramolybdate $Mo_7O_{24}(NH_4)_6$, 4 H_2O dans 600 ml; ajouter 100 ml de MnO_4NH_4 (0.04 N), puis goutte à goutte en agitant constamment 30 ml de solution de SO_4Mn (renfermant 10.4 g de SO_4Mn), en maintenant à 60° pendant l'opération. Laisser ensuite reposer à froid pendant 24 h. Essorer et laver à l'eau froide les cristaux oranges obtenus; sécher à l'air. Dans cet essai, le rapport Mo/Mn mis en œuvre était de 14; on dénomme I le complexe obtenu. Il présente un rapport Mo/Mn de 8.88.

2. Le complexe précédent, obtenu en présence d'un fort excès de paramolybdate, est recristallisé plusieurs fois dans l'eau (dissolution par chauffage et cristallisation par refroidissement). Soient II, III, IV, les complexes obtenus par 2, 3, 4 recristallisations. On constate qu'ils ont les mêmes rapports Mo/Mn que le précédent.

3. Même mode opératoire qu'au 1°, mais avec un rapport Mo/Mn = 7. Dans ce cas, nous avons employé de l'acétate d'ammonium pour tamponner les ions H^+ libérés par la réaction*.

Nous préparons ainsi le complexe V, obtenu avec 0.01 M MnO_4NH_4 + 0.015 M SO_4Mn + 0.025 M paramolybdate + 0.5 M $CH_3CO_2NH_4$. Il présente un rapport Mo/Mn = 8.90.

4. Même mode opératoire que précédemment, mais en utilisant de plus (toujours dans un but de neutralisation) 0.01 M d'NH_4OH, goutte à goutte pendant la préparation. On récolte ainsi le complexe VI contenant Mo/Mn = 8.95.

5. On opère maintenant avec un rapport Mo/Mn = 4, soit: 0.1 M MnO_4NH_4 + 0.15 M SO_4Mn + 4/21 M paramolybdate + 0.2 M NH_4OH. Le rendement est faible parce que le complexe est assez soluble lorsqu'il n'y a pas d'excès de paramolybdate; à cause de ce manque en paramolybdate, il se forme une grosse proportion de MnO_2 qui reste à l'état colloïdal dans la solution en la colorant en brun foncé, ou qui se dépose en même temps que les cristaux de complexe. Pour cette raison, ceux-ci doivent être recristallisés.

Le complexe VII obtenu donne un rapport Mo/Mn de 8.5. Mais ce chiffre est manifestement un peu trop faible, car le produit renferme un excès de MnO_2, qui lui donne une teinte brunâtre différente de la teinte pure rouge orangé habituelle.

6. Contrairement à ce que nous avons fait au 2°, nous avons recristallisé I dans des solutions très concentrées en paramolybdate pour rechercher s'il se forme des sels doubles ou solutions solides.

---

* Nous verrons, en effet, que le complexe renferme un rapport Mo/cations supérieur à celui du paramolybdate mis en œuvre, ce qui implique la libération d'ions H^+ pendant sa formation. Si ces H^+ n'étaient pas neutralisés par le tampon, ils réagiraient sur une partie du paramolybdate en formant des molybdates acides. Ceux-ci ne donnant pas de complexe, il en résulterait l'immobilisation d'une proportion notable de paramolybdate.

Bibliographie p. 14.

1ère cristallisation: On opère dans une solution de paramolybdate à 100 g au litre. On recueille ainsi le complexe VIII Mo/Mn = 8.90.

2ème cristallisation: se fait comme précédemment, dans une solution à 300 g au litre. Le complexe IX récolté donne: Mo/Mn = 9.23; ce rapport un peu élevé doit être dû à l'entraînement d'une petite quantité de paramolybdate, car une recristallisation dans l'eau pure donne l'échantillon X, présentant un rapport Mo/Mn théorique de 9.

TABLEAU DES RÉSULTATS

No du complexe	Mn %	Mo %	Mo/Mn	Mn % (gravimétrie)
I	3.44	53.3	8.88	3.42
II	3.42	53.0	8.88	—
III	3.42	53.1	8.90	3.41
IV	3.41	52.95	8.88	—
V	3.41	53.0	8.90	—
VI	3.43	53.6	8.95	3.42
VII	3.55	52.7	8.50	—
VIII	3.41	53.0	8.90	3.39
IX	3.31	53.4	9.23	—
X	3.37	53.0	9.01	3.37

Conclusion: Il semble démontré que le manganimolybdate d'ammonium est unique et renferme un rapport Mo/Mn de 9, conformément aux résultats de HALL.

Les résultats de ZAMBONINI-CAGLIOTI sont difficiles à expliquer; d'après la description qu'ils en donnent, leur complexe est sans nul doute identique au nôtre. Leur degré moyen de valence, de 3, trouvé par eux, pourrait au premier abord, être dû à la présence d'une certaine quantité de complexe du Mn divalent, qui est connu[9]. Cependant, un tel ensemble ne résisterait pas à une recristallisation, ce dernier s'hydrolysant à chaud et précipitant un molybdate de manganèse: nous avons vérifié par exemple, que, si à une solution à 80–90° de notre complexe tétravalent, nous ajoutons une solution de complexe bivalent, la liqueur ne tarde pas à se troubler et à déposer un précipité jaunâtre. Par refroidissement, le filtrat redonne le complexe tétravalent pur.

Il semble donc que l'on doive mettre en cause une défectuosité des méthodes d'analyse de ces auteurs, puisque HALL obtient des résultats analogues aux nôtres, quoique ayant employé un mode de préparation voisin de celui de ZAMBONINI-CAGLIOTI.

Formule du sel d'ammonium

Il nous faut maintenant doser $(NH_4)_2O$ et H_2O.

Pour le premier, nous avons indiqué le mode opératoire. Pour H_2O, nous avons effectué une déshydratation à température linéairement croissante, et pesée continue à la balance de Guichard. Un premier palier (perte de 6.6%) vers 200°

correspond au départ de l'eau d'hydratation; il est bientôt suivi d'une nouvelle perte de poids, correspondant au départ de NH_3 (et de l'eau combinée à l'état de $(NH_4)_2O$) et de l'oxygène actif[*]; la perte totale étant de 16.8%, il reste 16.8 – 6.6 = 10.2% pour ce dernier départ (Fig. 1).

Tous ces chiffres s'accordent avec une formule telle que:

$$MnO_2 . 9\ MoO_3 . 3(NH_4)_2O . 6\ H_2O.$$

	Mn	Mo	H_2O	$(NH_4)_2O$	$(NH_4)_2O + O$ (perte à la chaleur)
Trouvé:	3.37	53	6.6	9.32	10.2
Calculé:	3.34	52.45	6.55	9.47	10.44

SELS PEU SOLUBLES

Par double décomposition de leur complexe avec des sels métalliques (Ba, Ag, Rb), Zambonini-Cagliotti[12] obtiennent des composés insolubles dans lesquels le type primitif n'est pas conservé, car ils présentent, dans le cas de Ag et Ba un rapport Mo/Mn de 12, ce qui leur sert à justifier leur représentation du sel d'ammonium sous forme de sel double:

$$[Mn^{+4}(Mo_2O_7)_6](NH_4)_8 . MoO_4Mn . 9\ H_2O$$

Nous avons contrairement à Zambonini-Cagliotti, et conformément à Hall[4] établi que dans ces doubles décompositions, le type primitif (rapport Mo/Mn de 9 et basicité de 6) subsistait, ce qui prouve le caractère bien défini et la parfaite stabilité des manganimolybdates.

1. En versant, dans une solution de NO_3Ag une solution tiède du sel d'ammonium, on obtient un précipité rougeâtre clair qu'on filtre, lave à l'eau, et sèche à l'air, puis sur chlorure de calcium.

	Mn	MoO_3	Ag	H_2O
Trouvé:	2.53	58.65	29.1	5.0[**]
Calculé:	2.51	59.25	29.62	4.93

ce qui correspond sensiblement à: $MnO_2 . 9\ MoO_3 . 3\ Ag_2O . 5\ H_2O$ (Hall trouve la même formule, mais à 6 H_2O).

2. En opérant comme précédemment, mais en remplaçant NO_3Ag par $BaCl_2$, on obtient un sel de baryum orangé clair difficile à filtrer:

	Mn	MoO_3	Ba
Trouvé:	2.66	63.1	20.1[***]
Calculé:	2.67	62.97	19.97

ce qui correspond au produit de Hall: $MnO_2 . 9\ MoO_3 . 3\ BaO . 12\ H_2O$.

---

[*] Par calcination, le Mn peroxydé adopte l'état bivalent. Cette calcination se traduit donc ici par la perte de 1 oxygène par atome Mn.

[**] L'eau est dosée à la balance de Guichard (palier à 200°). Au-dessus de 300°, perte lente et faible due au départ de O actif (Fig. 1).

[***] L'eau est difficile à doser à la balance de Guichard, car une partie est fortement retenue, et ne part qu'en même temps que O actif.

Bibliographie p. 14.

3. Aux précédents essais, on pourrait objecter qu'en raison de la très faible solubilité des sels préparés, il n'est pas étonnant que le rapport Mo/Mn se conserve, car, même si l'espèce obtenue est un mélange, les constituants se trouvent précipités en bloc. Aussi, avons-nous reproduit la manipulation précédente, mais en versant le $BaCl_2$ dans une solution tiède du sel d'ammonium en *excès*. Dans ces conditions, s'il y a mélange, les constituants les plus insolubles précipiteront, et il n'y aurait plus de raison que le rapport Mo/Mn restât le même. Or, il se conserve; nous trouvons en effet:

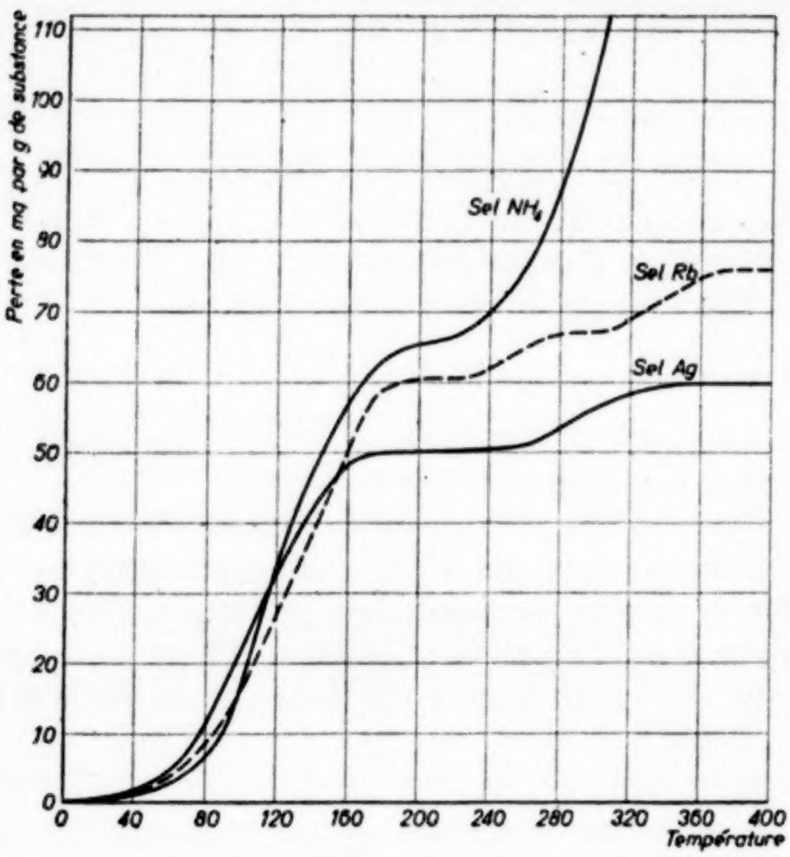


Fig. 1. Déshydratations des sels Ag, Rb, NH_4

$$\text{Mn: } 3.03 \qquad MoO_3\text{: } 72.0 \qquad MoO_3/\text{Mn} = 9.08^{*},$$

preuve renforçant notre opinion première.

4. Même essai qu'au 1., mais en remplaçant NO_3Ag par RbCl: précipité rougeâtre cristallin du sel de Rb. Là également le rapport Mo/Mn ne se conserverait pas si le produit de réaction était souillé d'un molybdate, car les molybdates de Rb sont assez solubles, alors que notre manganimolybdate de Rb l'est très peu (liqueur mère à peine teintée).

---

[*] Par contre, nous n'y trouvons que 8.85 % de Ba, parce que nous avons en réalité précipité un complexe mixte de Ba et NH_4. La présence de ce dernier se constate facilement par calcination.

Bibliographie p. 14.

Trouvé:	Mn: 2.64	Mo: 63.05	H_4O: 6.05*
Calculé:	2.65	62.60	6.08

ce qui correspond à: MnO_2. 9 MoO_3. 3 Rb_2O. 7 H_2O.

Les manganimolybdates appartiennent donc à un type bien défini, ainsi que Hall l'avait déjà montré.

NICKÉLIMOLYBDATES

On connait fort peu de complexes bien définis du Ni tétravalent, aussi les nickélimolybdates doivent-ils mériter notre attention. Etant donné leur isomorphisme, démontré par Zambonini-Caglioti, avec les manganimolybdates, on doit s'attendre à une analogie étroite avec ces derniers.

Préparation

Elle est calquée sur celle de Zambonini-Caglioti, mais nous employons davantage de paramolybdate (nous en verrons la raison).

Mélanger 40 ml de SO_4Ni à 7%, 200 ml de paramolybdate d'ammonium à 25%, et 40 ml de persulfate d'ammonium à 30%: on obtient ainsi une liqueur verte qui, portée à l'ébullition, noircit brusquement; prolonger alors l'ébullition pendant 5 minutes; refroidir ensuite rapidement et filtrer le liquide encore tiède. La poudre cristalline obtenue, d'un noir brillant, est lavée à l'eau froide et séchée à l'air.

Remarques

1. La décomposition du persulfate libère de l'acidité, qui transforme le paramolybdate en tétramolybdate qui, lui, ne donne pas de complexe de Ni^{+4} mais précipite le Ni^{+2}, lorsque celui-ci est en excès (comme c'est le cas dans les essais de Zambonini-Caglioti)**, à l'état de tétramolybdate de Ni. On obtient alors un complexe pollué par le tétramolybdate, et présentant des rapports Mo/Ni voisins de 6, donc inférieurs au rapport escompté.

2. Il est nécessaire de refroidir brusquement et de filtrer aussitôt, sans quoi du tétramolybdate d'ammonium cristalliserait à la longue. On peut s'en rendre compte en répétant notre mode de préparation, mais sans SO_4Ni. Le molybdate acide se dépose au bout de quelque temps en poudre cristalline blanche.

3. Enfin, en répétant notre mode opératoire, mais sans persulfate, il se forme facilement un précipité d'un sel de nickel vert bleuâtre, qui se produira également

---

[*] Après le palier de départ de l'eau, vers 200°, on observe 2 faibles départs: le 1er est sans doute dû à des traces d'NH_3 provenant du sel d'NH_4 utilisé, car ce départ a lieu à la même température que celui du sel d'NH_4 pur, le 2e est dû à l'O actif (Fig. 1).

[**] Ceux-ci emploient en effet un rapport Mo/Ni de 6–7 seulement; en réalité, la proportion de Mo susceptible de réagir pour former le complexe se trouve bien plus faible, par suite de la transformation partielle en tétramolybdate dont nous avons parlé. C'est pour cela que nous avons utilisé une quantité de paramolybdate plus de 2 fois supérieure à celle qu'ils ont employée.

Bibliographie p. 14.

dans la préparation du complexe si tout le nickel n'est pas transformé en complexe de Ni^{+4}, c'est-à-dire si nous n'avons pas employé suffisamment de paramolybdate (ou, cela va sans dire, de persulfate).

Composition

Le dosage volumétrique du Ni^{+4} s'exécute comme dans le cas du complexe manganique, ainsi que celui de l'ammoniaque.

Le dosage gravimétrique de Ni s'effectue à la diméthylglyoxime: traiter une prise d'essai d'environ 1 g par 50 ml d'eau et 20 ml d'ammoniaque, à 90°; il se produit un dégagement d'oxygène. Revenir en milieu neutre par HCl, puis ajouter 20 ml, de diméthylglyoxime à 1% et quelques gouttes d'ammoniaque. Filtrer le précipité sur creuset no. 3 après 1 heure de repos. Laver à l'eau chaude, porter à l'étuve à 115° et peser.

Pour doser le MoO_3, calciner un poids donné de substance, du poids du résidu, on retranche le poids du NiO (déterminé par le dosage de Ni).

Le produit brut nous a donné:

Ni %: 3.35 MoO_3: 79.0 soit Mo/Ni = 9.45

Le produit recristallisé correspond à la formule

$$NiO_2 \cdot 9\ MoO_3 \cdot 3(NH_4)_2O \cdot 6\ H_2O$$

	Ni% (grav.)	Ni% (vol.)	MoO_3	$(NH_4)_2O$
trouvé:	3.56	3.47	78.8	9.40
calculé:	3.51		78.54	9.45

Le complexe nickélique est bien semblable au complexe manganique.

QUELQUES PROPRIÉTÉS DES COMPLEXES OBTENUS

Les descriptions cristallographiques ont été données par ZAMBONINI-CAGLIOTI.

Solubilité

La Fig. 2 représente la solubilité du manganimolybdate d'ammonium dans les solutions de paramolybdate; elle décroît rapidement avec la concentration de ce dernier, ce qui explique que le rendement soit presque quantitatif lorsque la préparation s'effectue dans un léger excès de paramolybdate. La solubilité du nickélimolybdate est du même ordre: nous ne l'avons déterminée que dans l'eau pure: la solution obtenue a une teinte noire pourprée.

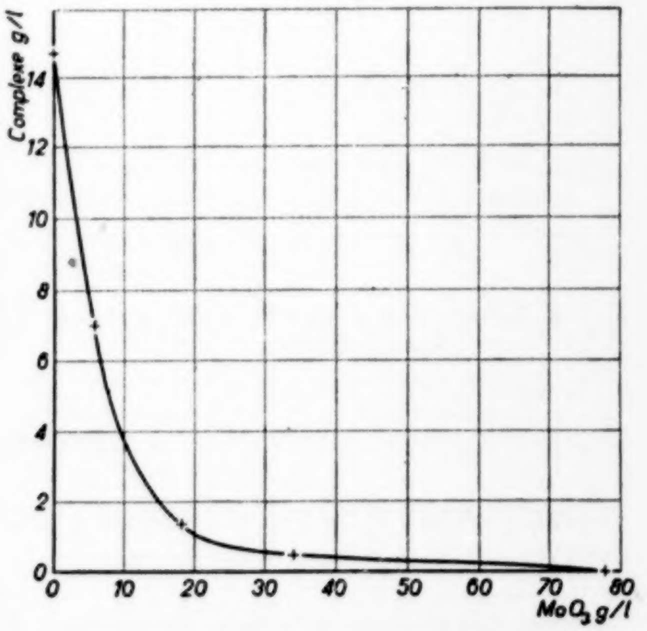


Fig. 2. Solubilité des manganimolybdates dans la paramolybdate de NH_4, t = 19.5° C

Bibliographie p. 14.

STABILITÉ

1. *Action de la chaleur*

Par ébullition prolongée, les solutions se troublent légèrement, par précipitation d'oxydes supérieurs. Le comportement des manganimolybdates solides vis-à-vis de la chaleur a été examiné lorsque nous avons discuté les courbes obtenues à la balance de Guichard.

2. *Action de l'eau oxygénée*

Une solution de manganimolybdate additionnée d'eau oxygénée pâlit au bout de quelques minutes (par formation de complexe manganeux moins coloré) en même temps que de l'oxygène se dégage: ceci explique sans doute les échecs subis par nos prédécesseurs lorsqu'ils voulaient préparer des manganimolybdates bien définis en employant H_2O_2 comme oxydant, celle-ci ayant tendance à détruire le complexe dès sa formation.

L'action destructrice sur le nickélimolybdate est pratiquement instantanée: la solution passe du noir pourpré au vert pâle.

3. *Action des acides et bases*

La Fig. 3 représente les courbes de neutralisation de 50 ml de complexe à 14 g par litre,* à l'aide de SO_4H_4, ou NaOH N, les mesures étant faites 1/2 heure après addition du réactif.

Si les complexes possédaient un domaine de stabilité étendu (dans l'échelle des p_H), la courbe de titrage présenterait au point correspondant à la composition du sel (0 ml SO_4H_2, 0 ml NaOH) un saut de p_H très net. Nous voyons qu'il n'en est rien, et que les anions complexes sont très sensibles aux variations de p_H**. Ils semblent être détruits tous deux au-dessus de p_H 5.5. Par contre, le composé de Ni serait légèrement plus résistant que l'autre à l'action des acides.

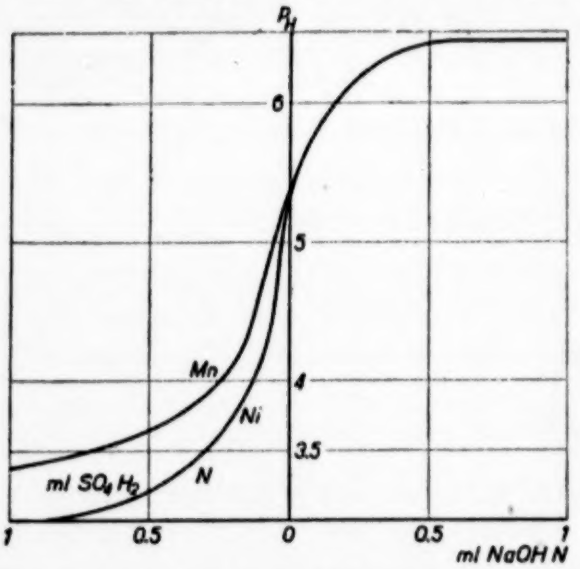


Fig. 3. Action des acides et bases sur les deux complexes

POUVOIR OXYDANT

Le potentiel d'une électrode de platine plongeant dans une solution à 14 g par litre de ces complexes nous donnera une idée de leur pouvoir oxydant. Etant donnée l'irréversibilité du processus dans le cas actuel, la reproductibilité est peu satisfaisante, et on ne considérera nos résultats que comme un ordre de grandeur.

---

* Solution presque saturée pour le complexe Mn et légèrement sursaturée pour le complexe Ni.

** D'ailleurs, dès le début des additions d'acide ou de base la coloration de la solution manganique fonce, par formation de MnO_2 colloïdal, produit de décomposition du complexe.

Bibliographie p. 14.

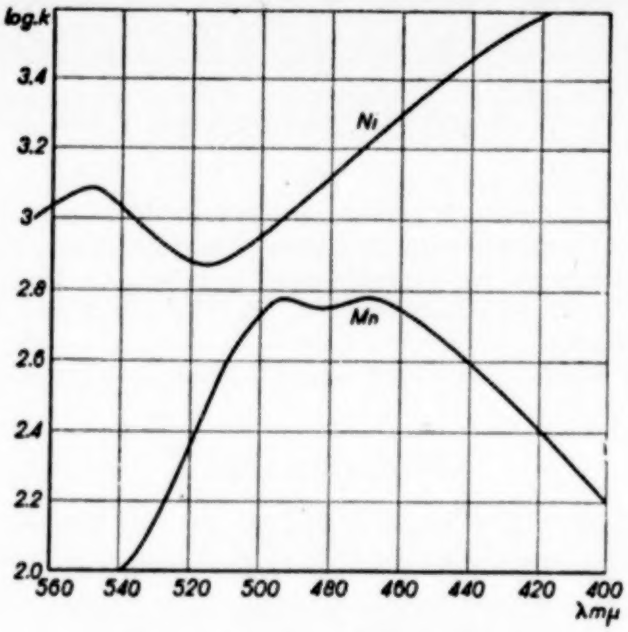


Fig. 4. Spectres d'absorption

Nous avons obtenu (par rapport à l'électrode à calomel saturée) + $0^{v}25$ pour le dérivé de Mn et + $0^{v}64$ pour celui de Ni, plus oxydant.

COURBES D'ABSORPTION

On a porté Fig. 4, en fonction de λ (en mμ), log k,

k étant donné par l'expression: $k = \frac{l}{cd} \log \frac{i_0}{i}$

i_0 et i désignant les intensités incidente et transmise, d l'épaisseur en cm, et c la concentration (exprimée en Mn ou Ni).

Nos résultats confirment ceux de ZAMBONINI-CAGLIOTI, qui avaient trouvé pour le dérivé de Mn: 2 maxima à 497 et 465 et pour celui de Ni un maximum à 558 mμ.

RÉSUMÉ

Les manganimolybdates se ramènent à un seul type, bien stable, car il se conserve dans les diverses réactions de double décomposition. Les résultats nombreux et contradictoires de la littérature antérieure découlent de l'obtention de produits impurs, et surtout de l'emploi de méthodes analytiques défectueuses.

Les nickélimolybdates ressemblent étroitement aux précédents, leur pouvoir oxydant est plus grand.

SUMMARY

The manganimolybdates are derived from a single very stable complex, for this is un-

Bibliographie p. 14.

changed in all the various reactions of double decomposition. The numerous and contradictory results given in the earlier literature are due to working with impure products, and above all, the use of defective analytical methods.

The nickelimolybdates strictly resemble the manganimolybdates, although their oxidising power is greater.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Manganimolybdate lassen sich auf einen einzigen Typ zurückführen: dieser Typ ist sehr stabil, denn er bleibt bei den verschiedenen Reaktionen mit doppelter Umsetzung erhalten. Die zahlreichen, einander widersprechenden Resultate in der älteren Literatur beruhen darauf, dass unreine Produkte erhalten wurden, und vor allem auf der Anwendung mangelhafter analytischer Methoden.

Die Nickelimolybdate ähneln den obengenannten sehr, ihre Oxydationskraft ist grösser.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Friedheim-Samelson, *Z. anorg. Chem.*, 24 (1900) 65.
[2] Friedheim-Allemann, *Mitt. naturf. Ges.*, Bern (1904) 23.
[3] Balanescu, *Ann. chim. anal.*, 12 (1930) 259.
[4] Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, 29 (1907) 699.
[5] Illingworth-Keggin, *J. Chem. Soc.* (1935) 575.
[6] Péchard, *Compt. rend.*, 125 (1897) 29.
[7] Ray, *Nature*, 157 (1946) 627.
[8] Rosenheim-Itzig, *Z. anorg. Chem.*, 16 (1898) 76.
[9] Rosenheim-Pieck-Pinsker, *Z. anorg. Chem.*, 96 (1916) 139.
[10] Souchay-Tchakirian, *Ann. Chimie*, 1 (1946) 249.
[11] Struve, *J. prakt. Chem.*, 61 (1854) 449.
[12] Zambonini-Caglioti, *Gazz. chim. ital.*, 59 (1929) 400.

Reçu le 22 mai 1948

ANALYTISCHE AUSWERTUNG VON REAKTIONEN MIT GESCHMOLZENEM 8-OXYCHINOLIN

von

F. FEIGL UND L. BAUMFELD
Laboratorio da Produção Mineral, Ministerio da Agricultura,
Rio de Janeiro (Brasil)

An anderer Stelle ist auf die bemerkenswerte Regel hingewiesen worden, dass wasserunlösliche Innerkomplexsalze in Schmelzen des zugehörigen organischen Komplexbildners löslich sind[1]. Dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass Innerkomplexsalze den sogenannten Pseudosalzen nahestehen, in deren Molekülen (zum Unterschied von Elektrolytmolekülen) keine Differenzierung zwischen kationischen und anionischen Anteilen möglich ist. Ferner dominiert in Molekülen von Innerkomplexsalzen die organische Komponente sowohl gewichts- als auch volumsmässig, und es besteht auch dadurch grosse Ähnlichkeit mit den Molekülen des Komplexbildners, dass das Metallatom allseitig eingeschlossen ist von organischen Radikalen. Wie wir aus dem Verhalten organischer Verbindungen wissen, begünstigt konstitutive Ähnlichkeit stets eine gegenseitige Mischbarkeit und Löslichkeit[2].

Es wurde versucht, die Löslichkeit von innerkomplexen Metallverbindungen in Schmelzen des zugehörigen Komplexbildners für analytische Zwecke zu verwerten, wobei folgende Überlegungen leitend waren. Wenn eine unschmelzbare Metallverbindung, z.B. ein Oxyd in Kontakt kommt mit den in einer Schmelze befindlichen Molekülen eines Komplexbildners für das betreffende Metall, so kann bei ausreichender Affinität zunächst an der Oberfläche eine Reaktion eintreten, die durch nachstehendes Schema sich darstellen lässt:

$$(\mathrm{MeO})_x + 2\,\mathrm{HA} \longrightarrow (\mathrm{MeO})_{x-1}\cdot\mathrm{MeA_2} + \mathrm{H_2O}$$

Hierbei bedeutet $(\mathrm{MeO})_x$ . . . festes Metalloxyd
HA . . . . . Molekül des Innerkomplexbildners
$\mathrm{MeA_2}$ . . . . Molekül der innerkomplexen Metallverbindung.

Sehen wir von einer (jedenfalls langsam verlaufenden) Diffusion des geschmolzenen Innerkomplexbildners in das Innere des Festkörpers ab, so wird eine topochemische Reaktion obgenannter Art zum Stillstand kommen und die Umsetzung unvollständig sein, wenn die Oberfläche des Festkörpers mit einer Schicht des

Literatur S. 20.

Reaktionsproduktes bedeckt ist. Durch die Löslichkeit der innerkomplexen Metallverbindung in der Schmelze des Komplexbildners kann diese Reaktionshemmung nicht eintreten, da die reaktionsfähige Oberfläche stets freigelegt wird. Daher darf erwartet werden, dass selbst bei geringfügigem Ausmass der primär einsetzenden topochemischen Reaktion eine weitgehende Umsetzung wird erfolgen können. Ferner durfte angenommen werden, dass in einer Schmelze durch Erhitzung (unterhalb einer etwaigen Zersetzungstemperatur) die Moleküle beider Reaktanten in einen Zustand höherer Aktivität gebracht werden, was jede Reaktion beschleunigt. Wenn wir weiter in Betracht ziehen, dass in der Schmelze der organische Reaktionspartner stets in maximaler Konzentration, nämlich 100%ig vorliegt, so bestehen demnach Bedingungen, die eine Bildung von Innerkomplexsalzen begünstigen müssen.

Dass obige Überlegungen richtig sind, zeigten Versuche über das Verhalten von Metallsalzen und Metalloxyden in Schmelzen von 8-Oxychinolin (Oxin), dessen Fähigkeit zur Bildung von innerkomplexen Metallverbindungen bekannt ist und vielfach analytisch verwendet wird[3]. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass kleine Mengen der zu prüfenden Metallverbindungen vermischt mit überschüssigem Oxin in Eprouvetten auf Wasserbadtemperatur gebracht wurden. Zur Prüfung des Einflusses höherer Temperatur wurden die Mischungen in Porzellantiegeln auf einer elektrischen Heizplatte auf 250° erhitzt. Die Bildung von innerkomplexen Metalloxinaten ist an einer Farbänderung der Schmelze leicht zu erkennen. Beim Erstarren der Schmelze kommt es zu einer Trennung des unver-

TABELLE I

Metallverbindungen	Schmelzreaktionen mit Oxin		Metallverbindungen	Schmelzreaktionen mit Oxin	
	100°	250°		100°	250°
$Al_2(SO_4)_3.18\,H_2O$	+	+	BeO	+	+
$Al_2(SO_4)_3$	+	+	Al_2O_3 aq.	+	+
$Fe_2(SO_4)_3.H_2O$	+	+	Al_2O_3 (calcin. 500°C)	±	+
$CuSO_4.5\,H_2O$	+	+	Al_2O_3 (calcin. 900°C)	±	±
$CuSO_4$	+	+	FeO_3 aq.	+	+
$NiSO_4$	+	+	Fe_2O_3 (calcin. 500°C)	+	+
$CoSO_4$	+	+	Fe_2O_3 (calcin. 900°C)	—	+
$ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$	+	+	TiO_2 aq.	+	+
$ZnSO_4$	+	+	TiO_2 (500°)	+	+
$MgSO_4 \cdot 5\,H_2O$	+	+	TiO_2 (900°)	—	—
$MgSO_4$	+	+	ThO_2.aq.	+	+
$Mg_2P_2O_7$	—	—	ThO_2 (500°)	+	+
$Zn_2P_2O_7$	+	+	ThO_2 (900°)	—	—
$FePO_4$	+	+	WO_3	+	Zersetzung
Ni-Dimethylglioxim	+	+	MoO_3	+	,,
Zn-anthranilat	+	+	V_2O_5	+	,,
Cu-phtalat	+	+	Na_2MoO_4	+	,,
ZnO	+	+	Na_2WO_4	+	,,
CdO	+	+	$NaVO_3$	+	+

Literatur S. 20

brauchten farblosen Oxins von farbigem Metalloxinat, welches jedoch noch gut zu erkennen ist. In allen Fällen wurden zum Vergleich Blindproben mit reinem Oxin angestellt. Die Versuchsresultate sind aus Tabelle I zu ersehen.

Aus obiger Tabelle ist zu entnehmen, dass bei Metallsalzen durch Einwirkung von geschmolzenem Oxin nicht nur dieselben Reaktionen eintreten wie in wässriger Lösung, sondern dass der Bildungsbereich von Oxinaten darüber hinausgeht. So zeigt das Verhalten von $MgSO_4$, $ZnSO_4$, Na_2MoO_4 etc., dass in Schmelzen Oxinatbildungen erfolgen, die in wässriger Lösung ohne vorherige p_H-Einstellung nicht realisierbar sind. Dies hängt offenbar damit zusammen, dass Oxychinolin amphoteren Charakter besitzt, und in Schmelzen eine Oxinkonzentration besteht, die bei Durchführung der Reaktion in wässriger Lösung nicht erreichbar ist. Infolgedessen kann beispielsweise bei Metallsulfaten die gemäss

$$MeSO_4 + 2\,C_9H_6N(OH) \rightleftharpoons Me(C_9H_6NO)_2 + H_2SO_4$$

gebildete Schwefelsäure durch überschüssiges Oxin als Oxinsulfat gebunden und dadurch dem Reaktionsgleichgewicht entzogen werden. Analoges gilt für Salze anderer Mineralsäuren. Bei Alkalimolybdat haben wir anzunehmen, dass in der Schmelze das durch seine Phenolnatur saure Oxin zunächst gemäss

$$Na_2MoO_4 + 2\,C_9H_6N(OH) \longrightarrow 2\,C_9H_6N(ONa) + H_2MoO_4$$

unter Phenolatbildung (Natriumoxinat) reagiert, wonach die in Freiheit gesetzte Molybdänsäure sich mit überschüssigem Oxin zu $MoO_2(C_9H_6NO)_2$ umsetzt. Analoges gilt für die Bildung von $WO_2(C_9H_6NO)_2$ und $V_2O_3(C_9H_6NO)_4$ aus geschmolzenem Oxin und Alkaliwolframat, bzw. Vanadat. Bemerkenswert ist das aus obiger Tabelle ersichtliche Verhalten von basischen Oxyden und Oxydhydraten in Oxinschmelzen. Die Oxyde zweiwertiger Metalle reagieren glatt mit Oxin bei 100°. In gleicher Weise verhalten sich lufttrockene Oxydhydrate mehrwertiger Metalle. Die aus Oxydhydraten mehrwertiger Metalle durch Glühen erhaltenen Oxyde sind offensichtlich umso weniger reaktiv, je stärker und länger sie geglüht werden. Wie das Verhalten von Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, und ThO_2 zeigt, erfolgt Oxinatbildung, wenngleich merklich geringer, auch mit stark geglühtem Eisenoxyd, während stark geglühtes Al_2O_3,TiO_2, ThO_2 nicht mehr reagieren. Die Reaktionsträgheit geglühter basischer Oxyde gegenüber Oxin steht in Analogie zum Verhalten geglühter Oxyde gegenüber Säuren. In beiden Fällen ist die Ursache darin zu suchen, dass die freie Oberfläche von Oxydhydraten weitaus grösser und ihr Ordnungsgrad weitaus geringer ist als von gealterten oder gar geglühten Produkten. In eisenhaltigen Bauxiten, die ein mineralisiertes und zu $Al_2O_3.1H_2O$ dehydratisiertes Gel von Al_2O_3 aq und Fe_2O_3 aq sind, bleibt offenbar auch nach Glühen das Fe_2O_3 in so feiner Verteilung, dass es bei höherer Temperatur noch mit geschmolzenem Oxin gut reagiert. Eine analoge Feinteiligkeit besitzt Fe_2O_3.aq, das durch hydrolytisch abgeschiedenes TiO_2.aq mitgerissen wird. Infolge dieser Feinteiligkeit reagiert auch stark geglühtes eisenhaltiges TiO_2 mit Oxinschmelzen. Nach unseren Beob-

Literatur S. 20.

achtungen ist die Eisen (III)-Oxinreaktion von geglühten eisenhaltigen Bauxiten und eisenhaltiger Titansäure weitaus deutlicher als die der lediglich lufttrockenen wasserhaltigen Produkte. Glatte Reaktion erfolgt bei geglühten sauren Oxyden des Mo, W und V. Dies hängt offenbar damit zusammen, dass die Oxinverbindungen dieser Metalle keine Metalloxinate, sondern Oxinester der betreffenden Metallsäuren sind.

Die in obiger Tabelle vermerkten Beobachtungen über Oxinatbildung in Schmelze zeigen in sehr anschaulicher Weise, dass Festkörper direkt an ihrer Oberfläche, d.h. also ohne Umweg über gelöste Anteile reagieren können. Es handelt sich hierbei um typisch topochemische Reaktionen, deren Möglichkeit und Ablauf abhängt von den bestehenden Affinitätsverhältnissen. Dies geht deutlich hervor, aus dem Unterschied im Verhalten von $Zn_2P_2O_7$ und $Mg_2P_2O_7$ zu geschmolzenem Oxin. Lediglich die Zn-Verbindung, nicht aber die Mg-Verbindung reagiert sofort mit Oxin. Dies rührt wohl davon her, dass die Bildungstendenz des Zn-Oxinats grösser ist als die des Mg-Oxinats. Bemerkenswert ist auch die leichte topochemische Umsetzung von Metallsalzen organischer Säuren, sowie von Innerkomplexsalzen mit geschmolzenem Oxin (Fp = 75°).

Bekanntlich besitzen die meisten Metalloxinate eine gelbe oder orangegelbe Farbe. Eine Ausnahme bildet die schwarzgrüne Eisen (III)-Verbindung, die ein wasserfreies Innerkomplexsalz von der Formel $Fe(C_9H_6NO)_3$ ist, sowie die schwarzbraune Vanadinverbindung $V_2O_3(C_9H_6NO)_4$, die als innerer Oxin (Phenol)-ester der Divanadinsäure anzusehen ist. Es war naheliegend die Farbigkeit dieser beiden Verbindungen zum Nachweis von Eisenoxyd und Vanadinoxyd in Form einer Oxinschmelze zu verwenden. Zur Bestimmung der Empfindlichkeit der Schmelzreaktionen wurde folgendermassen vorgegangen: Ein Tropfen (0.05 ml) einer $Fe(NO_3)_3$ bzw. NH_4VO_3-Lösung von bekanntem Gehalt wurde in einem Mikroporzellantiegel zur Trockne verdampft, der Rückstand schwach geglüht und erkalten gelassen. Hierauf wurden etwa 0.3 g Oxin zugesetzt und auf ca. 250° erhitzt. Bei grösseren Eisen- und Vanadinmengen nimmt die Schmelze eine schwarze Farbe an; bei kleinen Metallmengen entsteht eine Grünfärbung bzw. eine Braunfärbung. Zur Kontrolle wurde mit der Farbe der Schmelze und der erstarrten Schmelze von reinem Oxin verglichen.

Erfassungsgrenze der Fe^{III} Oxinatbildung . . . . . 0.05 γ Fe_2O_3
Erfassungsgrenze der V^V Oxinatbildung . . . . . 0.5 γ V_2O_5

Die Erfassungsgrenzen der Oxinatbildung durch Schmelzreaktion sind nicht so niedrig wie die Erfassungsgrenzen derselben Nachweise ausgeführt als Tüpfelreaktion mit wässrigen Lösungen[4]. Immerhin sind die Empfindlichkeiten der Schmelzreaktionen recht befriedigend, vor allem bei Berücksichtigung des Umstandes, dass keine vorherige Auflösung des Probematerials erforderlich ist. Ausserdem besitzt die Schmelzreaktion noch einen weiteren wesentlichen Vorteil. Sie kann auch in Gegenwart grösserer Mengen anderer Oxinatbildner ausgeführt werden. In

Literatur S. 20.

wässriger Lösung stört oberhalb gewisser Grenzverhältnisse die Anwesenheit anderer Oxinatbildner durch Verbrauch des Oxins und Ausfällung der zwar weniger farbigen, aber kleine Mengen Eisen- und Vanadinoxinat verdeckender Oxinate. In Oxinschmelzen ist stets ein grosser Oxinüberschuss vorhanden und durch die Löslichkeit der gebildeten Oxinate in der Schmelze sind die intensiver farbigen Oxinate des Eisens und Vanadins leichter zu erkennen.

Zur Orientierung über Grenzverhältnisse für den Nachweis von Fe_2O_3 neben viel Al_2O_3 wurden folgende Versuche angestellt. Ein Tropfen einer $Fe(NO_3)_3$ haltigen $Al(NO_3)_3$-Lösung von bekanntem Metallgehalt wurde in einen Mikroporzellantiegel zur Trockne verdampft, der Rückstand schwach geglüht, nach dem Erkalten mit Oxin vermischt und neuerlich auf 250° erhitzt. Auf diese Weise waren noch 2 γ Fe neben 16000 γ Al_2O_3 einwandfrei zu erkennen.

Zur Orientierung über Grenzverhältnisse für den Nachweis von V_2O_5 neben WO_3 und MoO_3 wurden Lösungen der Ammonsalze der Metallsäuren von bekanntem Metallgehalt verwendet und in gleicher Weise verfahren wie bei der Prüfung der Grenzverhältnisse für den Fe_2O_3-Nachweis neben Al_2O_3, jedoch die Oxinschmelze nicht über 120° erhitzt. Es waren nachweisbar

2 γ Vanadin neben 75000 γ MoO_3
2 γ Vanadin neben 14000 γ WO_3

Nach unseren Erfahrungen leistet der Eisennachweis durch Schmelze mit Oxychinolin gute Dienste bei der Prüfung von Bauxiten, Magnesiten, Dolomiten und Kalksteinen auf Eisen. Proben der genannten Produkte verschiedener brasilianischer Provenienz, die völlig weiss waren, zeigten zum Teil eine deutliche Eisenreaktion. In allen Fällen einer positiven Schmelzreaktion konnte nach Auflösung des Untersuchungsmaterials in Säure (bei Bauxiten nach Pyrosulfataufschluss) durch die Rhodanid-Reaktion ein Eisengehalt bestätigt werden. Bei negativem Ausfall der Schmelzreaktion wurde auch mit der Rhodanidreaktion kein Eisen gefunden. Es ist daher anzunehmen, dass die Schmelzreaktion für Zwecke der Mineral- und Materialprüfung brauchbar sein wird. In Betracht kommt u.a. die schnelle Prüfung von Aschen auf einen Eisengehalt.

Die Möglichkeit einer Unterscheidung der Pyrophosphate von Zink und Magnesium ergibt sich aus den in Tabelle I eingetragenen Befunden. Nicht ausgeschlossen ist die Möglichkeit einer Reinheitsprüfung von Titanweiss und anderen Pigmenten mit Hilfe der hier beschriebenen Schmelzreaktion. Wir konnten derartige Prüfungen mangels an Untersuchungsmaterial nicht ausführen.

Die Bildung von innerkomplexen Metallverbindungen durch Schmelzreaktionen war bisher unbekannt. Die Erfahrungen mit Oxinschmelzen lassen erwarten, dass auch andere bei niedriger Temperatur schmelzende organische Innerkomplexbildner sich analog verhalten und neue bequeme Identitätsprüfungen ermöglichen werden.

Literatur S. 20.

ZUSAMMENFASSUNG

Ausgehend von der Beobachtung, dass Innerkomplexsalze in Schmelzen des zugehörigen organischen Komplexbildners löslich sind, wurde festgestellt, dass Metallverbindungen (Oxydhydrate, Oxyde und Salze anorganischer sowie organischer Säuren) mit geschmolzenem Oxychinolin unter Bildung von innerkomplexen Oxinaten reagieren. Analytisch verwertbar ist die Bildung der tieffarbigen Innerkomplexverbindungen des Eisens und Vanadins durch Umsetzung von Fe_2O_3 und V_2O_5 mit geschmolzenem Oxychinolin. Die Schmelzreaktionen ermöglichen empfindliche Nachweise von Fe_2O_3 und V_2O_5 in Gegenwart grosser Mengen anderer basischer oder saurer Metalloxyde.

SUMMARY

Starting from the observation that inner complex salts are soluble in the melt of the corresponding organic complex-components, it has been established that metal compounds (hydroxides, oxides, and salts of inorganic and organic acids) react with fused hydroxyquinoline to form inner-complex oxinates. The formation of dark-coloured inner-complex compounds of ferric iron and vanadium by treatment of Fe_2O_3 and V_2O_5 with fused 8-hydroxyquinoline is of analytical value. The fusion reactions make possible sensitive tests for Fe_2O_3 and V_2O_5 in the presence of greater quantities of other basic or acidic metal oxides.

RÉSUMÉ

En se basant sur la solubilité de sels complexes internes dans des "complexateurs" organiques en fusion, on a pu constater que des composés métalliques (hydrates d'oxydes, oxydes et sels d'acides inorganiques, de même que les sels d'acides organiques) réagissent avec l'hydroxy-8-quinoléine fondue, en formant des complexes internes (oxinates).

La formation des complexes internes de fer et vanadium de coloration intense, obtenus par fusion de Fe_2O_3 et V_2O_5 avec l'oxine, est intéressante au point de vue analytique.

Ces réactions de fusion permettent une recherche sensible de Fe_2O_3 et V_2O_5, en présence de grandes quantités d'autres oxydes métalliques, basiques ou acides.

LITERATUR

[1] F. Feigl, L. I. Miranda und H. A. Spinelli, *Bol. Lab. Prod. Min. Minist. Agric. Brasil*, 11 (1943) 81.

[2] Vgl. F. Feigl, *Specific and Special Reactions*, chapt. VII, N.Y. 1940; ferner desselben Autors, *Chemistry of Specific Selective and Sensitive Reactions*, chapt. VIII and IX, Academic Press. N.Y. (Im Druck).

[3] R. Berg, *Das o-Oxychinolin*, Stuttgart 1935.

[4] F. Feigl, *Qualitative Analysis by Spot Tests*, 3rd Ed. Elsevier Publ. Comp., N.Y. 1946.

Eingegangen den 16. Mäiz 1948

APPLICATIONS ANALYTIQUES DE LA PHÉNOTHIAZINE

par

MME RAYMONDE DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Ce mémoire traite de la recherche de l'argent seul, de l'argent en présence de mercure et du fer en présence d'uranium.

Les réactions de la phénothiazine (ou mieux diphénothiazine), de formule $C_{12}H_9NS$, ont été signalées par J. H. YOE ET L. G. OLVERSER[1] qui dosent ce réactif à l'aide du palladium, sous forme d'un précipité bleu répondant au schéma $Pd(C_{12}H_9NS)_2Cl_2$.

Une étude plus complète des possibilités analytiques offertes par ce réactif a été entreprise principalement en vue de la recherche de traces d'argent seul ou en présence de l'ion Hg^+.

Les essais ont été effectués à l'aide de solutions acétoniques ou alcooliques, fraîchement préparées, renfermant environ 10 mg de phénothiazine dans 3.5 à 4 ml de dissolvant. Les solutions obtenues sont à peine colorées en vert.

RÉACTIONS DE DIVERS IONS AVEC LA PHÉNOTHIAZINE, EN MILIEU NEUTRE, SUR GODET

Ag^+	Coloration grise devenant rapidement vert foncé (plutôt vert bleu que vert herbe).
Hg^+	Coloration brun rouge, puis, peu à peu, coloration verte.
Hg^{+2}	Pas de coloration, même après un quart d'heure; à la longue, apparition d'une légère teinte bleue.
Cu^{+2}	Pas de coloration lorsqu'on utilise le sulfate; coloration vert foncé en prenant le chlorure. En présence d'acide chlorhydrique, le sulfate provoque l'apparition d'une teinte chamois.
Au^{+3}	Obtention d'une coloration jaune d'or immédiate, jaune sale après une minute, puis, décoloration.
Pd^{+2}	Coloration bleu indigo, puis bleu sombre, enfin, précipité bleu (voir plus loin).

---

[1] J. H. YOE ET L. G. OLVERSER, *Virginia J. of Sci.*, 3 (1943) 304; ***Ind. Eng. Chem.*, (*Anal. Ed.*)**, 14 (1942) 646.

Pt^{+4}	Coloration jaune rougeâtre, puis, rapidement, vert herbe; ensuite, formation d'un précipité vert herbe éclatant, très différent de celui obtenu avec l'argent. Ce précipité devient plus jaune en présence d'acide chlorhydrique et disparaît graduellement avec l'ammoniaque.
VO^{+2}	Coloration vert gris très faible.
Fe^{+3}	Coloration jaune brun, devenant rapidement vert foncé, quand on utilise le nitrate ou le chlorure ferrique.
Cr^{+3}	La coloration des solutions de cet ion devient grisâtre.
UO_2^{+2}	Formation d'un précipité blanchâtre, peu abondant, soluble dans l'éther quand on prend l'acétate; aucune coloration avec le sulfate d'uranium (VI).
$Cr_2O_7^{-2}$, CrO_4^{-2}	Pas de changement de coloration immédiat; réduction après 15 à 20 minutes.
$[Fe(CN)_6]^{-3}$	Coloration vert jaune claire.
Tl^{+}	Coloration légèrement rosée avec les solutions concentrées du nitrate.

Les ions suivants ne fournissent aucune coloration:

Pb, Bi, Cd, AsO_3^{-3}, AsO_4^{-3}, Sn^{+2}, Sn^{+4}, SeO_3^{-2}, TeO_3^{-2}, TeO_4^{-2}, MoO_4^{-2}, WO_4^{-2}, VO_4^{-3}, Al (sulfate), Fe^{+2} (sel de Mohr), Ce^{+3}, La, Ti, $[Fe(CN)_6]^{-4}$, Gl, Sc, Zn, Mn, Co, Ni, Ca, Sr, Ba, Mg, Li, Na, NH_4^{+1}, NH_2–NH_3^{+1}, NH_4O^{-1}, K, Cs, SiO_3^{-2}.

ÉTUDE PARTICULIÈRE DE LA RÉACTION AVEC L'ARGENT

a. Sur godet. Par addition à une goutte de l'essai, de 1 à 2 gouttes de réactif, on obtient une coloration verte, sensible, au moins jusqu'à 0.54 γ d'argent par goutte de 0.05 ml; entre les teneurs 0.45 à 0.36 γ on obtient une coloration grise. Au-dessous de 0.3 γ d'argent par goutte de 0.05 ml, la réaction est douteuse. Le témoin avec l'eau bidistillée ne donne cependant aucune coloration grise avec le réactif.

b. Sur papier à touche S.S. 598. La sensibilité est la même. Les réactions sont un peu plus nettes avec le réactif acétonique qu'avec le réactif alcoolique.

La coloration verte s'affaiblit sous l'influence de l'ammoniaque en virant au gris pâle; elle persiste en présence d'acide nitrique (p_H 1).

c. En micro-éprouvette. Les expériences effectuées avec le réactif en solution acétonique permettent d'obtenir un anneau vert immédiat; la coloration formée est stable pendant, au moins, trois heures.

d. Pour le dosage des chlorures par la méthode de MOHR, la phénothiazine ne peut être utilisée comme indicateur d'adsorption, que le milieu soit neutre ou acide. La teinte obtenue ne peut concurrencer celle que l'on obtient, p.ex., avec la fluorescéine ou la phénosafranine.

ÉTUDE PARTICULIÈRE DE LA RÉACTION AVEC LE PALLADIUM

Nous avons vu que le précipité bleu obtenu avec la phénothiazine a été utilisé par YOE ET OLVERSER pour doser la thiazine. Sur *papier à touche*, le réactif acétonique(ou alcoolique) provoque l'apparition d'une couleur bleu indigo qui disparaît par exposition aux vapeurs ammoniacales et ne réapparaît pas sous l'action des vapeurs chlorhydriques. Cependant, l'action directe des vapeurs chlorhydriques ou acétiques n'empêche pas la formation d'un précipité bleu foncé.

En *micro-éprouvette*, la solution aqueuse de chlorure de palladium, additionnée du réactif acétonique, se colore en bleu indigo. Par addition d'éther et agitation, il se forme deux couches, la partie supérieure entraînant une coloration bleue à violet rouge.

ÉTUDE PARTICULIÈRE DE LA RÉACTION AVEC LE FER (III) ET L'URANIUM (VI)

Les solutions aqueuses renfermant 367 γ d'uranium par ml sous forme de nitrate (ou 118 γ d'uranium par ml sous forme de sulfate)ne réagissent pas avec le réactif acétonique. Dans le cas de solutions d'acétate renfermant au moins 0.280 g de ce sel dans 100 ml de solution, on obtient un précipité blanchâtre, peu abondant, qui se dissout dans l'éther, pratiquement, sans coloration.

Par ailleurs, les solutions de chlorure ferrique renfermant 275 γ de fer par ml, additionnées de réactif acétonique, permettent d'observer la formation, sur plaquette ou sur papier à touche, d'une coloration jaune brun virant rapidement au vert foncé (après quelques secondes).

Les essais en micro-éprouvettes ont été effectués à l'aide de solutions de nitrate d'uranium (VI) et de chlorure de fer (III) et de leur mélange:

a. En présence d'uranium, le réactif acétonique provoque la formation du précipité blanchâtre habituel, peu abondant; si l'on ajoute de l'alcool isoamylique, il apparaît deux couches incolores.

b. En présence de fer (III), le réactif donne une coloration brune virant rapidement au vert; par addition d'alcool isoamylique, on obtient une solution vert vif à la partie supérieure, tandis que la partie inférieure devient incolore. La teinte verte dans la zone amylique est décolorée par l'ammoniaque.

Sur plaquette, on peut déceler nettement jusqu'à 0.26 γ de fer par goutte de 0.053 ml et la réaction est encore sensible, quoique moins nette pour 0.22 γ de fer dans le même volume.

c. Dans le cas de la présence simultanée de fer (III) et d'uranium (VI), on obtient les mêmes réactions qu'avec le fer seul et l'on peut même déceler, sur la plaquette, jusqu'à 0.15 γ de fer par goutte de 0.053 ml en présence de 107 fois plus d'uranium. Ce n'est pas la première fois que l'on observe le renforcement de sensibilité d'un réactif du fer s'il y a de l'uranium en présence.

ÉTUDE PARTICULIÈRE DE LA RÉACTION AVEC L'ARGENT ET LE MERCURE MONOVALENT

a. Sur la plaquette et sur papier à touche, le mercure Hg^+ seul fournit une coloration brune immédiate, puis verte. Avec les ions Hg^+ et Ag, on obtient les mêmes réactions qu'avec Hg^+ seul. Avec Ag seul, apparaît, comme nous l'avons dit, (en particulier sur papier) une coloration grisâtre, puis vert bleu.

Sur plaquette, par addition de chlorure d'ammonium aux solutions vertes, on observe la disparition de leur coloration dans le cas de l'argent et, au contraire, leur persistance dans le cas du mercure. Les mêmes phénomènes s'observent par addition d'acide chlorhydrique 2 N.

Par suite, l'observation d'une coloration brune, puis verte, qui persiste par addition de chlorure d'ammonium permet de conclure à la présence de mercure Hg^+ (qui peut être seul ou mélangé d'argent).

L'absence de coloration brune et l'observation d'une teinte verte immédiate disparaissant par adjonction de chlorure d'ammonium, permet de conclure à la présence d'argent seul (ou tout au moins en présence d'une quantité de mercure inférieure à la limite de sensibilité de ce corps vis-à-vis du réactif).

b. En *micro-éprouvette*, les solutions aqueuses renfermant 2 g de nitrate mercureux et 0.170 g de nitrate d'argent, respectivement, par litre, ont permis d'observer les réactions suivantes quand on les additionne de réactif acétonique.

TABLEAU I

			addition de toluène et agitation			
	immédiatement	après quelques min	immédiatement		après agitation	
			partie		partie	
			inférieure	supérieure	inférieure	supérieure
Hg^+	anneau brun	solution verte	vert plus vif	incolore	incolore	rose vif
Ag^+	coloration verte sans anneau	solution verte	décolorée	reste verte pendant quelques instants	incolore	pas de coloration rose vif
Hg^+, Ag^+	anneau brun	solution verte	vert plus intense	reste coloré en vert clair pendant quelques instants	incolore	coloration rosée

En résumé, l'ion Hg^+ se différencie de l'ion Ag^+ en donnant un anneau brun qui disparaît rapidement. Après addition de toluène et agitation, la partie inférieure du tube se colore en vert plus vif en présence de mercure tandis qu'au contraire, il y a décoloration si l'on est en présence d'argent seul.

Il n'y a jamais eu apparition de la coloration rose après quelques heures, à la partie supérieure du microtube, en présence d'argent seul, tandis que cette coloration a été observée d'une façon constante avec le mercure seul ou le mercure en présence d'argent.

Si l'on ajoute de l'éther à la place du toluène, on observe, au contact d'argent, une diminution de la coloration verte et formation d'un précipité vert foncé, chatoyant, presque noir, collant aux parois, à la limite de séparation éther-solution; en présence de mercure la coloration verte de la partie inférieure du tube est plutôt renforcée et la partie supérieure reste incolore.

Par agitation avec l'alcool isoamylique, on observe une décoloration dans le cas de l'argent et la formation d'une solution isoamylique verte à la partie supérieure du tube dans le cas du mercure.

EMPLOI DU MÉLANGE DIPHÉNYLCARBAZIDE-PHÉNOTHIAZINE

Dans le but de mettre en évidence l'ion Ag directement, j'ai été conduite à essayer une séparation du mercure et de l'argent à l'aide de diphénylcarbazide. La séparation n'a pu s'effectuer car, après filtration du composé violet obtenu avec le mercure, on n'observe plus la présence d'ion argent, sans doute retenu par adsorption.

Par contre, l'emploi du mélange phénothiazine-diphénylcarbazide, en solution alcoolique a permis de caractériser l'argent en présence de mercure monovalent quand on effectue les expériences sur papier à touche SS 598. Les deux réactifs ne se combinent pas en solution alcoolique. Les phénomènes suivants on talors été observés quand on ajoute une à deux gouttes de réactif aux solutions étudiées:

Hg^+ seul	Coloration violet foncé non uniforme.
Ag^+ seul	Coloration mauve très pâle, uniforme.
$Hg^+ + Ag^+$	Coloration violette centrale, puis anneau gris qui se détache peu à peu de la tache centrale. La durée nécessaire à l'apparition de cet anneau est courte si l'on utilise, p. ex. des solutions renfermant 2.7 γ d'argent; elle est plus longue pour les solutions plus diluées et après 30 minutes environ à la concentration limite (0.54 γ Ag dans 0.05 ml), même en présence de 100 fois plus de mercure.

Les taches obtenues sont encore visibles après 18 heures et, dans le cas du mélange Hg-Ag, le liséré gris noir se détache encore plus nettement qu'au début de l'expérience.

RÉSUMÉ

Les essais à la touche effectués à l'aide de la phénothiazine comme réactif permettent de déceler l'argent sur godet ou sur papier. D = 10^{-5} et même $6.7 \cdot 10^{-6}$ avec un peu moins de sécurité. Les réactions produites sont décrites avec détail dans le cas du palladium, de l'or et du platine. L'emploi du réactif permet de déceler le fer en présence d'uranium (0.15 γ de fer dans 0.053 ml en présence de 107 fois plus d'uranium). Il permet aussi de déceler le mercure en présence d'argent et de conclure à la présence d'argent pratiquement exempt de mercure. Enfin, l'emploi combiné de la phénothiazine et de la diphénylcarbazide donne le moyen de déceler 0.54 γ d'argent en présence de 100 fois plus de mercure.

SUMMARY

Spot tests carried out with the help of phenothiazine as reagent permit the detection of silver on a drop plate or on paper. D = 10^{-5} or even $6.7 \cdot 10^{-6}$ with a little less certainty. The reactions obtained are described in detail in the case of palladium, gold and platinum. Use of the reagent allows the detection of iron in presence of uranium (0.15 γ iron in 0.053 ml in the presence of 107 times its weight of uranium). It also enables mercury to be detected in the presence of silver, even in the case of silver which is practically free from mercury. Finally, by the combined use of phenothiazine and diphenylcarbazide it is possible to detect 0.54 γ of silver in the presence of 100 times its weight of mercury.

ZUSAMMENFASSUNG

Die mit Phenothiazin als Reagens ausgeführten Reaktionen ermöglichen es, Silber auf der Tüpfelplatte oder auf Papier nachzuweisen. D = 10^{-5} und sogar $6.7 \cdot 10^{-6}$ mit etwas geringerer Sicherheit. Die entstehenden Reaktionen sind für Palladium, Gold und Platin ausführlich beschrieben. Die Anwendung des Reagens gestattet es, Eisen bei Anwesenheit von Uran zu entdecken (0.15 γ Eisen in 0.053 ml bei Anwesenheit der 107-fachen Menge Uran). Sie ermöglicht es ausserdem, Quecksilber bei Anwesenheit von Silber nachzuweisen und zu bestimmen, ob Silber praktisch quecksilberfrei ist. Schliesslich macht die kombinierte Anwendung von Phenothiazin und Diphenylcarbazid es möglich, 0.54 γ Silber bei Vorhandensein von 100-fachem Überschuss Quecksilber nachzuweisen.

Reçu le 28 mai 1948

L'ACIDE p-DIMÉTHYLAMINOBENZYLIDÈNE-THIOBARBITURIQUE ET SES DÉRIVÉS DANS LA RECHERCHE DES MÉTAUX NOBLES

par

T. PAVOLINI ET F. GAMBARIN

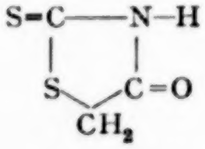
Laboratoire de chimie agricole du Ministère de l'Agriculture et des Forêts,
Padova (Italie)

I. AVANT-PROPOS

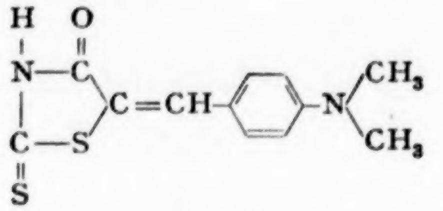
Une grande partie des réactifs organiques en analyse minérale donnent lieu à la formation de complexes internes qui, grâce à leur caractère de composés covalents, présentent quelques propriétés, telles que la non-dissociation, l'insolubilité dans l'eau et en général une intense coloration, qui sont particulièrement utiles dans l'analyse notamment pour augmenter la sensibilité des réactions.

En ce qui concerne la spécificité, caractère également important des réactifs analytiques, bien qu'il soit possible de la reconnaître aux groupements déterminés existant dans la molécule, elle fait en général défaut. Ceci dépend du fait que les propriétés coordinatives (possibilité d'atteindre un arrangement électronique stable, en recevant un ou plusieurs couples d'électrons des atomes qui en disposent) sont communes à un grand nombre de cations. Les complexes internes, malgré leur grande sensibilité, ne présentent pas toujours une vraie et propre spécificité; il est donc important de rechercher des réactifs capables de former des sels normaux de plus grande spécificité.

FEIGL en 1928[1] a reconnu que la rhodanine:



préparée quelques années auparavant[2] à partir du dithiocarbamate d'ammonium et du chloracétate de sodium, en solution alcoolique donne, avec les solutions faiblement nitriques d'argent et de mercure, des précipités jaunes de sels normaux: l'hydrogène acide est celui de la fonction imide, puisqu'en condensant la rhodanine avec plusieurs aldéhydes, on obtient encore avec les sels d'argent et de mercure de nouveaux précipités, cette fois plus fortement colorés et moins solubles, par exemple, couleur pourpre avec la p-diméthylaminobenzylidènerhodanine:

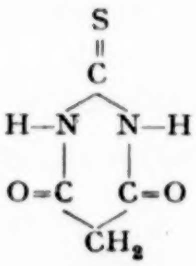


Selon Feigl (*l.c.*) la spécificité disparaît si on opère en milieu alcalin: il se forme des dérivés tautomères de structure rhodaninique qui réagissent avec presque tous les métaux lourds et par la suite donnent lieu à la formation de sulfures. En outre la rhodanine se condense avec la cyclohexanone, l'isatine, la quinazoline, sans changer sa réactivité à l'égard des composés d'argent et de mercure. Les composés de: cuivre monovalent[3], or, palladium, platine et iridium[4], se comportent d'une façon identique; quoiqu'il en soit il est toujours possible d'éviter les interférences au moyen de réactifs de masquage et d'en trouver des applications quantitatives colorimétriques[5,6].

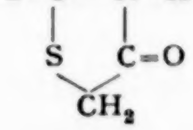
Il est évident, que la rhodanine ne limite pas son activité à un seul élement; c'est donc un réactif sélectif mais pas spécifique. Cependant, on peut limiter son activité au moyen d'arrangements convenables pour obtenir un réactif spécial.

II. ANALOGIE DE COMPORTEMENT ENTRE LA RHODANINE ET LA THIOXAZINE

Par condensation de la thiourée en solution dans l'alcool absolu avec l'ester cyanacétique en présence d'éthylate de sodium, il se produit d'abord l'acide iminothiobarbiturique[7] et, après saponification de ce dernier au moyen de l'acide sulfurique dilué, on parvient à l'acide thiobarbiturique[8] qui cristallise en aiguilles jaunâtres fondant à 235° (avec décomposition). Comme on le voit, la formule de constitution de l'acide thiobarbiturique:



possède une notable analogie avec celle de la rhodanine:

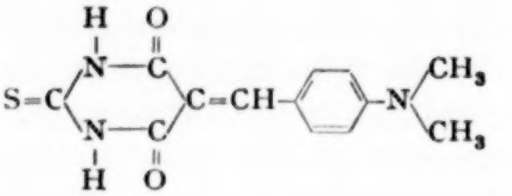


Avec les solutions d'argent et de mercure, l'acide thiobarbiturique, de même

Bibliographie p. 33.

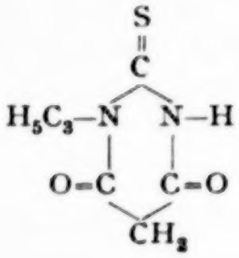
que la rhodanine donne des précipités jaunes insolubles dans l'acide nitrique dilué. En outre l'acide thiobarbiturique peut se condenser avec les aldéhydes[9] et donner des composés jaunes ou rouges, pratiquement insolubles dans l'eau, pouvant également précipiter l'argent et le mercure.

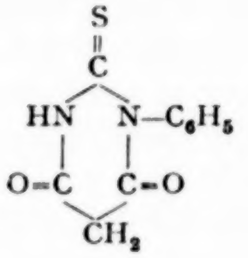
Nous avons pensé alors, comme l'ont fait ANDREASCH ET ZIPSER (*l.c.*) pour la rhodanine de condenser dans l'acide acétique bouillant des quantités équimoléculaires d'acide thiobarbiturique et de p-diméthylaminobenzaldéhyde. Nous avons ainsi obtenu une substance microcristalline, d'une couleur pourpre, l'acide p-diméthylaminobenzylidènethiobarbiturique:



(1)

qui fond à 225–226°. Si nous appelons l'acide thiobarbiturique "thioxazine", le composé obtenu sera la p-diméthylaminobenzylidènethioxazine. En solution dans l'acétone elle constitue un réactif sensible pour déceler, non seulement l'argent et le mercure, mais encore Cu, Pd, Pt, Ir, Au, formant tous des précipités rouge violacé. Cependant, on pouvait supposer que le composé (I) réagirait avec l'argent au moyen des deux groupes "imido" et qu'en conséquence on observerait un abaissement de la sensibilité par rapport au dérivé rhodaninique. Par conséquent nous avons préparé les acides allylthio- et phénylthiobarbiturique:

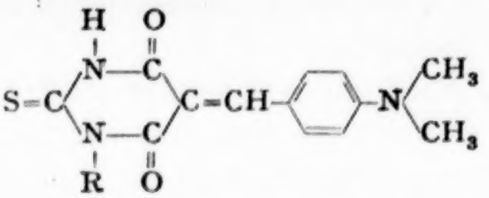




III. PRÉPARATION DES ACIDES ALLYLTHIO- ET PHÉNYLTHIO-BARBITURIQUE

Nous appellerons ces composés, jusqu'ici inconnus, *allylthioxazine* et *phénylthioxazine*. On a suivi le procédé que TRAUBE (*l.c.*) et CONRAD (*l.c.*) ont employé pour l'acide thiobarbiturique, en remplaçant la thiourée avec l'allyl- et respectivement la phényl-thiourée. Lors de la formation des acides iminoallylthiobarbiturique[10] (P.F. 219–221°) et iminophénylthiobarbiturique (P.F. 218–219°) et de la saponification au moyen de H_2SO_4 à 5% bouillant, nous avons obtenu les acides allylthiobarbiturique (allylthioxazine) qui fond à 106–108° et phénylthiobarbiturique (phénylthioxazine) cristallisé avec $2\,H_2O$, fondant entre 115° et 135°.

Allyl- et phénylthioxazine donnent en présence des solutions d'argent et de mercure des composés jaunes insolubles; en outre, après condensation avec la p-diméthylaminobenzaldéhyde:



$R=C_3H_5$ ou C_6H_5
(II) (III)

Les composés obtenus donnent des composés d'argent et de mercure rouge violacé. Le dérivé allylique fond à 215–216° et le dérivé phénylique fond à 224–225°. Ces composés ne renferment qu'un seul atome d'hydrogène imidique disponible, comme pour le dérivé rhodaninique, mais le degré de sensibilité est toujours de l'ordre de celui que présente le dérivé diimidique. L'analyse gravimétrique du composé argentique (Ag = 28.2 %) nous prouve que ce dérivé se comporte avec l'argent comme un acide monobasique.

IV. UTILISATION DES PRODUITS DE CONDENSATION DE LA THIOXAZINE ET DES DÉRIVÉS DE LA p-DIMÉTHYLAMINOBENZALDÉHYDE, COMME RÉACTIFS

Pour simplifier nous appellerons les trois composés (I, II, III) par les abréviations TP, AP, FP. Ils s'emploient en solution à 0.03% dans l'acétone, ou au besoin, dans l'alcool ou dans l'acide acétique: ces solutions sont colorées en orangé et deviennent rouges après quelques jours seulement, puis rouge violacé, et enfin violettes, de sorte que les précipités des métaux nobles ont une jolie couleur de bluet, tandis que la sensibilité ne varie pas. Il s'agit peut-être de formes tautomères qui seront étudiées prochainement.

Les deux meilleures façons de procéder sont:

a) à la touche sur papier filtre (No. 589) imbibé d'une solution de réactif dans l'acétone et parfaitement sec. On fait tomber une goutte de la solution à analyser légèrement acide sur le papier et suivant la concentration du cation (argent, mercure (I) et (II), cuivre (I), or, platine, palladium, iridium), on observe la formation d'une tache de différente intensité;

b) dans une macro-éprouvette. La solution à analyser, acide ou neutre, additionnée de 0.5 ml de solution acétonique de réactif, est agitée, puis on ajoute quelques ml d'éther éthylique; la couche éthérée se colore en jaune et à la surface de séparation avec la couche aqueuse on peut observer une pellicule pourpre du composé métallique, plus ou moins apparente selon la concentration du métal noble. Non seulement l'éther éthylique extrait de la solution aqueuse l'excès du réactif colorant, en le concentrant dans un petit volume, mais encore il modifie la tension superficielle du liquide aqueux, par conséquent, il provoque plus rapidement la floculation du colloïde dispersé.

Bibliographie p. 33.

V. DÉTECTION DE L'ARGENT

La solution à analyser doit être faiblement nitrique (p. ex. 0.2 N). On effectue la réaction sur papier filtre imbibé d'une solution de TP (ou bien AP ou FP) dans l'acétone; on observe en présence d'argent une tache violacée. La sensibilité dans ce cas est d'environ 0.02 γ de Ag; la limite de dilution 1 : 5000000. Dans une microéprouvette il se forme une pellicule violacée au-dessous de la couche éthérée (sensibilité 0.2 γ de Ag). Le plomb interfère seulement s'il se trouve en quantité notable, (Pb : Ag = 250000 : 1), de même que pour le réactif de FEIGL (*l.c.*). En présence de Hg on peut procéder soit à l'addition de KCN (5%), puis de HNO_3 dil., ainsi le mercure est masqué à l'état de $Hg(CN)_2$ non-dissocié, et le composé rouge d'argent se forme; soit à l'addition de HCl dilué (ou NH_4Cl): le mercure passe à l'état de $HgCl_2$ non-dissocié et ne réagit pas. Avec le premier procédé la réaction de l'argent est possible même en présence de Au, Pd, et Pt, mais la sensibilité est diminuée.

Pour le dosage colorimétrique de l'argent on peut se baser sur les modes opératoires donnés pour la p-diméthylaminobenzylidènerhodanine[11, 12].

VI. DÉTECTION DU MERCURE

On utilise les mêmes procédés que pour l'argent soit à la touche, soit en éprouvette. La limite de dilution pour le mercure atteint 1 : 5000000 (Hg_2^{+2}) et 1 : 2000000 (Hg^{+2}).

En présence de chlorures et d'acides libres, il faut ajouter (après le réactif) quelques gouttes d'une solution saturée d'acétate de sodium: on peut encore déceler 0.33 γ de Hg (1 : 150000).

En présence de cuivre on peut ajouter un excès de phosphate de sodium à 10%, ce qui donne lieu à la formation de phosphate de cuivre vert insoluble et incapable de réagir: on peut encore déceler 1 γ de Hg (1 : 50000) en présence d'une quantité 450 fois plus grande de Cu.

VII. DÉTECTION DU CUIVRE

Tandis que le cuivre (II) en solution neutre, donne avec le réactif une faible coloration rouge qui disparaît en milieu acide, le cuivre (I) se comporte d'une manière analogue à Ag et donne une réaction positive jusqu'à 1 : 3000000. La réduction du cuivre (II) en cuivre (I) est effectuée à l'aide d'une solution saturée de sulfite de sodium. On voit ainsi combien les ions cuivre (I) peuvent gêner la recherche de l'argent puisqu'ils donnent la même coloration. Pour que l'essai reste valable en présence du cuivre, il suffit d'opérer dans une solution oxydante, puisque le cuivre ne donne pas de coloration quand il est à l'état bivalent, en solution acide.

Bibliographie p. 33.

VIII. DÉTECTION DE L'OR

Les sels d'or en solution neutre ou faiblement acide donnent une réaction positive jusqu'à 1 : 5000000 (0.01 γ de Au). Ag, Hg, Pd doivent être absents.

IX. DÉTECTION DU PALLADIUM

On obtient encore une réaction positive jusqu'à la notable dilution de 1:20000000 en solution neutre (0.00225 γ): comme pour le réactif de FEIGL il semble être question d'un produit d'addition d'un sel palladeux. En solution acide la sensibilité est d'environ 0.0033 γ. Les sels de Ru et Os gênent par leur coloration, cependant il est possible de déceler 0.025 γ de Pd (1:2000000) à côté de 400 fois plus de Os et 200 fois plus de Ru. Le rhodium interfère assez peu: en présence de 2000 parts de Rh pour 1 part de Pd on décèle 0.012 γ de Pd (1:4000000). En présence de 1000 parts de Pt pour 1 part de Pd et de 200 parts de Ir pour 1 part de Pd, on décèle respectivement 0.025 γ de Pd (1:2000000). Pour déceler Pd à côté de Ag, on traite la tache violacée obtenue sur papier filtre par une solution saturée de KBr. Dans ce cas la partie centrale de la tache persiste. Ainsi, en présence de 1000 fois plus de Ag, on peut déceler 0.05 γ de Pd (1:1000000).

Pour déceler Pd en présence de Au, on ajoute une goutte de solution acide avec un petit excès de $CaCO_3$ précipité, suivis d'une goutte de solution de KNO_2, on chauffe et on centrifuge. Une goutte sur papier réactif donne en présence de Pd une coloration violacée. Pour 5000 parts de Au et 1 part de Pd on trouve 0.1 γ de Pd. (1:5000000).

RÉSUMÉ

Les auteurs proposent comme réactifs sensibles des métaux nobles l'acide p-diméthylaminobenzylidènethiobarbiturique et quelques dérivés. Ils indiquent les sensibilités obtenues et les moyens d'éviter les perturbations. Les réactifs proposés servent plus particulièrement à la détection de l'argent et du palladium.

SUMMARY

p-Dimethylaminobenzylidenthiobarbituric acid and some derivatives are proposed as sensitive reagents for the noble metals. The sensitivities and the means for avoiding interferences are detailed. The proposed reagents are more particularly of value for the detection of silver and palladium.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser schlagen als empfindliche Reagentia auf Edelmetalle die p-Dimethylaminobenzylidenthiobarbitursäure und einige Derivate davon vor. Sie beschreiben die erreichte Empfindlichkeit und die Mittel, um Störungen zu vermeiden. Die vorgeschlagenen Reagentia dienen in besonderem Masse zum Nachweis von Silber und Palladium.

Bibliographie p. 33.

BIBLIOGRAPHIE

[1] F. FEIGL, *Z. anal. Chem.*, 74 (1928) 380.
[2] R. ANDREASCH ET A. ZIPSER, *Monatsh.*, 26 (1905) 1203.
[3] O. FUNAKOSHI, *Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ.*, 12 (1929) 155.
[4] F. FEIGL, *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*, II. Aufl. Leipzig (1935).
[5] J. C. SCHOONOVER, *J. Research Nat. Bur. Standards*, 15 (1935) 377.
[6] N. STRAFFORD ET P. F. WYATT, *Analyst*, 61 (1936) 528.
[7] W. TRAUBE, *Ann.*, 331 (1904) 71.
[8] M. CONRAD, *Ann.*, 342 (1905) 312.
[9] A. W. DOX ET G. G. PLAISANCE, *J. Am. Chem. Soc.*, 38 (1916) 2164.
[10] F. BAYER ET Co., *D.R.P.* 156055 (14 III 1903); C. 1905, I, 58.
[11] B. K. MERCJKOWSKY, *Bull. soc. chim. biol.*, 15 (1933) 1336.
[12] N. STRAFFORD, *Trans. Inst. Chem. Engrs, London*, (1933) 19.

Reçu le 30 avril 1948

SOME REACTIONS OF URANYLFERROCYANIDE

by

MORITZ KOHN

Chemical Laboratory of the Technical University in Vienna (Austria)

It was published some time ago[1] that various substances capable of forming complex compounds react with uranylferrocyanide, therefore, in presence of these substances the uranium cannot be precipitated with potassiumferrocyanide. All these substances which were listed in the previous paper were organic compounds. But there are inorganic compounds too, which react with uranylferrocyanide producing complex compounds, whereby the brown colour disappears, and clear solutions result.

I. *Phosphoric acid* decomposes uranylferrocyanide to uranylphosphate and hydroferrocyanic acid. The excess of phosphoric acid brings about the complete solution of the uranylsalt.

If 2.5 ml of 2% uranylacetate are mixed with 2.5 ml 1/10 m $K_4[Fe(CN)_6]$ and 20 ml 20% phosphoric acid are added the brown mixture gets lighter and gives a clear light yellow solution on gentle heating.

Smaller quantities of uranylferrocyanide are dissolved and decolorised, forming clear solutions by addition of phosphoric acid at ordinary temperature.

If 1 ml 2% uranylacetate is mixed with 1 ml 1/10 m $K_4[Fe(CN)_6]$ and 16 ml phosphoric acid (20%) are added, a clear light yellow solution is formed.

0.25 ml uranyl acetate are precipitated with 0.25 ml $K_4[Fe(CN)_6]$. After addition of 5 ml H_3PO_4 (16%) a clear solution results.

II. *Hydrofluoric acid:* 2.5 ml uranylacetate and 2.5 ml $K_4[Fe(CN)_6]$ are mixed and 4 ml hydrofluoric acid (22.5%) are added. A clear yellow solution is formed.

III. *Ammonium fluoride:* 5 ml uranylacetate and 5 ml $K_4[Fe(CN)_6]$ are mixed, 0.5 g NH_4F and 15 ml water are added. Stirring produces a clear solution.

IV. *Potassium fluoride:* 5 ml uranylacetate, 5 ml $K_4[Fe(CN)_6]$ and 0.5 g KF are mixed. The dilution with 10 ml water under stirring yields a clear solution.

The literature states that uranylferrocyanide is transformed to yellow insoluble ammonium uranate by treating with ammonia, while, by addition of ammonium carbonate, it is dissolved[2].

These facts should be completed by the observations that potassiumcarbonate as well as sodiumcarbonate, also are able to dissolve the uranylferrocyanide. But the bicarbonates of potassium and sodium dissolve the uranylferrocyanide too.

V. *Sodium carbonate:* 2.5 ml uranylacetate, 2.5 ml $K_4[Fe(CN)_6]$ and 5 ml Na_2CO_3 (1%) yield a clear solution.

VI. *Sodium bicarbonate:* 2.5 ml uranylacetate, 2.5 ml $K_4[Fe(CN)_6]$ and 20 ml molar $NaHCO_3$ yield a clear solution.

VII. *Potassium carbonate:* 5 ml uranylacetate, 5 ml $K_4[Fe(CN)_6]$ and 7 ml of 1.5% K_2CO_3 give a very slightly turbid solution. The addition of a small quantity of $NaHCO_3$ clears up immediately.

VIII. *Potassium bicarbonate:* 5 ml uranylacetate, 5 ml $K_4[Fe(CN)_6]$ and 30 ml of 1% $KHCO_3$ give a clear solution.

5 ml uranylacetate, 5 ml $K_4[Fe(CN)_6]$ and 5 ml $KHCO_3$ (5%) are shaken. A clear light yellow solution results.

Therefore, in presence of all these substances mentioned above, the reaction of the uranylcompounds with potassium ferrocyanide is prevented. All these reactions can be used for the identification of uranylferrocyanide, and they also can be used in the analysis by spot-tests.

SUMMARY

Uranyl ferrocyanide is dissolved by phosphoric acid, hydrofluoric acid, potassium fluoride, ammonium fluoride, sodiumcarbonate, sodiumbicarbonate, potassiumcarbonate. potassium bicarbonate. These reactions can also be used in the analysis by spot tests.

RÉSUMÉ

Le ferrocyanure d'uranyle est soluble dans l'acide phosphorique, l'acide fluorhydrique, le fluorure de potassium, le fluorure d'ammonium, le carbonate de sodium, le bicarbonate de sodium, le carbonate de potassium et le bicarbonate de potassium. Ces réactions peuvent être utilisées dans l'analyse à la touche.

ZUSAMMENFASSUNG

Uranylferrocyanid ist löslich in Phosphorsäure, Fluorwasserstoffsäure, Fluorkalium, Fluorammonium, Natriumkarbonat, Natriumbikarbonat, Kaliumkarbonat, Kaliumbikarbonat. Diese Reaktionen können auch in der Tüpfelanalyse benützt werden.

REFERENCES

[1] M. KOHN, *Chemist-Analyst*, 35 (1946) 52.

[2] H. FRESENIUS, *Z. anal. Chem.*, 16 (1877) 238 (1877); GMELIN, *Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Auflage 59B, 610.

Received June 22nd, 1948

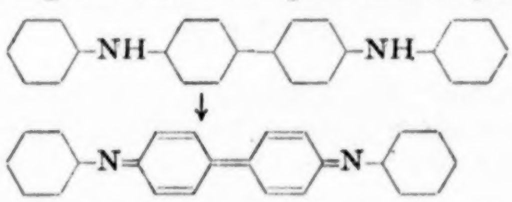
DIPHENYLBENZIDINE AS A REAGENT FOR VANADIUM

by

J. HOSTE

Laboratory for analytical Chemistry, University of Ghent (Belgium)

In a previous communication[1] we have already described a new benzidine derivative, namely diaminobenzidine, which is eminently suitable for the detection of vanadium and especially of selenium. We have now studied diphenylbenzidine also, which has already been used as a reagent for replacing diphenylamine in the detection of NO_3-ions in a strong sulphuric acid medium[2]. On oxidation this compound indeed gives rise to a quinonoid dyestuff:



The sensitivity of this reaction is greater than with diphenylamine, so that the dilution limit goes from $1 : 10^5$ to $1 : 10^6$.

Examination has now shown that this reagent also affords excellent results in the detection of vanadium (as vanadate) in the absence of other oxidizing agents. Vanadium is still clearly demonstrable at a dilution of $1 : 10^6$, while benzidine allows of a dilution of only $1 : 3.10^5$.

The following ions were examined: Ag, Hg, Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Se, Te, Ge, Mo^{VI}, W^{VI}, Nb, Ta, Al, Cr, UO_2, Nd, Ce^{III}, Zr, Th, Be, Tl, Ga, In, Mn, Co, Ni, Ba, Sr, Ca, Mg, Li, Na, K, Rb, Cs and NH_4. They do not interfere with the reaction provided their own colour does not disturb the detection of small concentrations of vanadium. Oxidizing agents like Au^{+3}, CrO_4^{-2}, MnO_4^{-1}, etc. as well as NO_3^{-1}, NO_2^{-1}, etc. interfere. Hence these ions must be removed beforehand. Fe^{+3} also interferes but can readily be inhibited by complex-formation with KF.

DESCRIPTION OF THE REACTION

Method: On a spot plate.

Five drops of a saturated solution of diphenylbenzidine in glacial acid and one drop of potassium fluoride solution (if Fe^{+3} is present) are placed on a spot plate and one drop of the (approximately neutral) tested solution. In the presence of V^{+5} a green precipitate, and for low concentrations (from 1 : 10^5) a yellow coloration, is produced.

---

[1] J. Hoste, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 402.

[2] G. W. Monier-Williams, *Analyst*, 56 (1931) 397.

Sensitivity and specificity

Dilution limit: D = 1 : 10^6 = 10^{-6}.

The reaction is specific for V^{+5} in the absence of other oxidizing agents. It is possible to detect 10 000 parts of Fe^{+3}, Mo^{VI}, or W^{VI} along with one part of vanadium. The concentration of Cr^{+3}, Ti^{+4}, Co^{+2} and Ni^{+2} must not exceed a concentration of 10^{-3} when tracing small quantities of vanadium, since otherwise their own colour prevents the detection of vanadium. However, in this way it is still possible to detect one part of vanadium along with 1000 parts of Cr, Ti, Co and Ni.

Reagents

1. Saturated solution of diphenylbenzidine in glacial acetic acid (dissolve by warming, allow to cool and filter off the diphenylbenzidine, which crystallises out). The solution will keep well.
2. 10% solution of KF in water.

Other diphenylderivatives were also investigated, as 2.4–2′4′-tetraminodiphenyl, 2.2′-diaminodiphenyl and diphenazone. They are of no analytical importance.

The author wishes to express his best thanks to Prof. Dr J. GILLIS who proposed him this investigation.

RÉSUMÉ

L'auteur propose la diphénylbenzidine comme réactif sensible et spécifique du vanadium.
La réaction s'effectue sur une plaque à godets et permet d'atteindre une limite de dilution de 1 : 10^6.

SUMMARY

The author proposes diphenylbenzidine as a sensitive and specific reagent for vanadium.
The reaction is carried out on a spot plate, the dilution limit being 1 : 10^6.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Verfasser schlägt Diphenylbenzidin als empfindliches und spezifisches Reagens auf Vanadium vor.
Die Reaktion wird auf einer Tüpfelplatte ausgeführt und kann eine Verdünnungsgrenze bis 1 : 10^6 erreichen.

Received March 19th, 1948

THE REDUCTION OF FERRICYANIDES AND A SENSITIVE TEST FOR THE DETECTION OF HYDROGEN PEROXIDE*

by

MORITZ KOHN

Chemical Laboratory of the Technical University in Vienna (Austria)

It was observed that zincferricyanide in presence of zinc ions and sodium acetate is reduced to zincferrocyanide by hydrogen peroxide:

$$Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + ZnSO_4 + 2\,CH_3COO\,Na + H_2O_2 =$$
$$= 2Zn_2[Fe(CN)_6] + Na_2SO_4 + 2CH_3COOH + O_2$$

In order to carry out this reaction 10 ml 0.1 m $K_3[Fe(CN)_6]$ are mixed with 21 ml 0.1 m $ZnSO_4 + 7\,H_2O$, 6 ml 15% sodium acetate and 10 ml 3% hydrogen peroxide. The mixture is heated gradually whereby the yellow zincferricyanide disappears and white zincferrocyanide is formed. The hot mixture is poured into a tenfold volume of cold water.

The copper ferricyanide reacts far more easily with hydrogen peroxide than does the zinc ferricyanide. If to copper ferricyanide, prepared by precipitation of copper sulphate and potassium ferricyanide hydrogen peroxide is added, brown copper ferrocyanide is gradually formed at ordinary temperature. But this reaction takes place immediately, if sodium acetate is added. Therefore it was expected that this reaction could be used for the detection of hydrogen peroxide.

The investigation showed that in this way very small quantities of hydrogen peroxide can be detected in the test tube as well as in the reaction by spot tests. The necessary reagent is prepared by mixing 21 ml 0.1 m $CuSO_4 + 5\,H_2O$, 10 ml 0.1 m $K_3[Fe(CN)_6]$, 6 ml 15% sodium acetate and 20 ml water. The mixture must be kept in a cool place in a brown bottle well protected from light. The formation of brown copper ferrocyanide can be observed very distinctly if a small quantity of precipitated $CaCO_3$ is added. The reagent is shaken in the brown bottle and some drops of it are diluted with water until a turbid yellow suspension results, $CaCO_3$ is added in such a quantity that a small sediment is formed at the bottom of the test tube. The tube is shaken again and divided into two parts. If to one part hydrogen peroxide is added, the brown colour of copper ferrocyanide appears immediately, whereas the second tube can be used to compare the change of colour.

---

* This paper was published in Spanish in *Universidad De La Habana*, 40–41–42 (1942).

In order to detect the smallest quantities of hydrogen peroxide two or three drops of the shaken reagent are diluted with 10 ml water, a small quantity of $CaCO_3$ is added, the mixture shaken again and divided in two parts. To the first part the sample is added, the mixture is shaken again and kept well protected from light about half an hour. It is very easy to find out the brown colour observing the test tubes in front of a screen of gray paper. 2.5 γ H_2O_2 in 1 ml water can be detected in this way.

It is not absolutely necessary to use sodium acetate. The sensitiveness is not less if sodium acetate is omitted. This reaction runs:

$$Cu_3[Fe(CN)_6]_2 + CuSO_4 + CaCO_3 + H_2O_2 =$$
$$= 2\,Cu_2[Fe(CN)_6] + CaSO_4 + CO_2 + H_2O + O_2.$$

Since the density of pure hydrogen peroxide is approximately 1.5*, it follows that if one volume hydrogen peroxide is diluted with 600000 volumes of water the hydrogen peroxide can still be detected in this solution.

For the detection of hydrogen peroxide by spot tests 1.5 ml of the reagent containing sodium acetate is mixed with 0.5 g $CaCO_3$. The yellow spots produced by this mixture on filter paper if brought in contact with hydrogen peroxide are changed to brown. If only traces of hydrogen peroxide are to be detected the sample has to be kept ¼ hour well protected from light. But the sodium acetate can also be omitted in the reaction by spot tests and a mixture of 1.5 ml of the undiluted suspension of copper ferricyanide and 0.5 g calcium carbonate can be used. It was observed that it is possible to detect quantities from 0.5 to 1 γ of hydrogen peroxide in one drop either with or without addition of sodium acetate.

The aforesaid method is only decisive if other reducing compounds like SO_2 or $SnCl_2$ can be excluded.

SUMMARY

Yellow zinc ferricyanide is reduced by heating to white zinc ferrocyanide by hydrogen peroxide in the presence of zinc sulphate and sodium acetate. Copper ferricyanide, however, is reduced to brown copper ferrocyanide at room temperature, by means of hydrogen peroxide in the presence of copper sulphate and sodium acetate. The latter reaction can be applied for the detection of extremely small quantities of hydrogen peroxide both in a test tube (2.5 γ in 1 ml) and as a spot test (0.5 to 1 γ).

RÉSUMÉ

On peut réduire le ferricyanure de zinc jaune en ferrocyanure de zinc blanc, en présence de sulfate de zinc et d'acétate de sodium, par le peroxyde d'hydrogène, à chaud. On peut réduire également le ferricyanure de cuivre jaune en ferrocyanure de cuivre brun, en présence de sulfate de cuivre et d'acétate de sodium, au moyen de peroxyde d'hydrogène, à la température

---

* W. MACHU, *Das Wasserstoffsuperoxyd und die Perverbindungen*, Wien 1937.

ordinaire. Cette dernière réaction permet de déceler de très petites quantités de peroxyde d'hydrogène. Elle peut s'effectuer en tube à essais (2.5 γ dans un ml), ou par un essai à la touche (0.5 a 1 γ).

ZUSAMMENFASSUNG

Das gelbe Zinkferricyanid wird beim Erhitzen in Gegenwart von Zinksulfat und Natriumacetat durch Wasserstoffsuperoxyd zu weissem Zinkferrocyanid reduziert. Kupferferricyanid wird in analoger Weise schon bei gewöhnlicher Temperatur zu braunem Kupferferrocyanid reduziert. Diese Reaktion ist anwendbar zur Auffindung von Wasserstoffsuperoxyd (2.5 γ in 1 ml) in der Eprouvette oder durch die Tüpfelprobe (0.5 bis 1 γ).

Received June 22nd, 1948

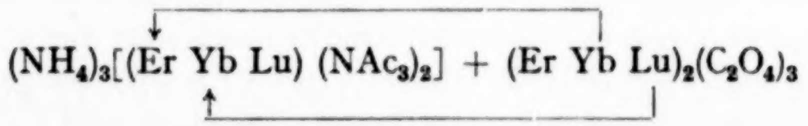
BEITRÄGE ZUR ANALYTISCHEN CHEMIE DER SELTENEN ERDEN

von

G. BECK UND A. GASSER

Medizinisch-chemisches Institut, Universität, Bern (Schweiz) und
Institut de Chimie de l'Université, Neuchâtel (Suisse)

In den Methoden zur Trennung der Seltenen Erden sind in den letzten Jahren einige wesentliche Fortschritte erzielt worden[1], besonders für die Abtrennung der in der 2-wertigen Stufe vorkommenden Elemente Sm, Eu, Yb, sowie der vierwertig auftretenden Elemente Pr und Tb. Dagegen ist man bei den nur dreiwertigen Elementen auf langwierige Fraktionen angewiesen. In den Komplexen der seltenen Erden mit Nitrilo-triessigsäure $N(CH_2COOH)_3$ wurden nun Verbindungen gefunden, die sich relativ rasch in die Komponenten aufspalten lassen[2]. Dies kann dadurch geschehen, dass man die ammoniakalische Lösung der Lanthanon-Nitrilotriazetate[3] mit Ammoniumoxalat versetzt und durch allmählichen Zusatz von Säure in verschiedene Fraktionen zerlegt, wobei La zuerst ausfällt und der Reihe nach alle Glieder bis Lu. Diese Methode hat den Nachteil, dass bei den Yttererden die Nitrilokomplexe erst bei einem so kleinen p_H (3–4) genügend Ionen abspalten, dass die nun entstehenden Oxalate durch die freie Säure grossenteils gelöst werden, wodurch die Wirkung der Fraktionierung geschwächt wird. Durch eine Modifizierung, eine Verdrängungsmethode, konnte das Verfahren so verbessert werden, dass es gelang, relativ rasch Yb und Lu abzutrennen[4]. Es wird eine zur Lösung der Oxalate ungenügende Menge Ammonium-Nitrilo-Azetat zugesetzt, wobei nun entsprechend dem Schema



$$(NH_4)_3[(Er\ Yb\ Lu)\ (NAc_3)_2] + (Er\ Yb\ Lu)_2(C_2O_4)_3$$

die schwächer elektropositiven Erden die stärker basischen aus dem anionischen Komplex verdrängen, und als Oxalate ausfällen.

Es erhebt sich nun die Frage, worauf die besonders rasche Fraktionierung dieser Methode beruht. Es könnte dies zwei Umständen zugeschrieben werden. Es scheint, dass die Zersetzungsstufen der Alkali-Lanthanon-Nitriloazetate viel ausgeprägter sind, als etwa die Unterschiede in der Basizität oder der Löslichkeit z.B. gilt:

Literatur S. 52.

$$(NH_4)_3[La(NAc_3)_2] + 3\ HNO_3 \underset{p_H > 7.5}{\overset{p_H\ 7.5-4}{\rightleftarrows}} (NH_4)_3(NAc_3) + La(NO_3)_3 + H_3NAc_3$$

$$(NH_4)_3]Nd(NAc_3)_2] + 3\ HNO_3 \underset{p_H > 6.9}{\overset{p_H\ 6.9-3.6}{\rightleftarrows}} (NH_4)_3(NAc_3) + Nd(NO_3)_3 + H_3NAc_3$$

Wenn nun in Gegenwart von Oxalat eine Lösung mit diesen Komplexen angesäuert wird, so fällt bei p_H 7.5–p_H 6.9 nur La aus. Unter p_H 6.9 beginnt die Abscheidung von Nd-Oxalat. Diese Oxalate sind nun aber wieder zum Teil in Ammoniumoxalat löslich, und zwar Neodym-Oxalat besser als das Lanthansalz. Es findet also gleichzeitig noch eine zweite Fraktionierung nach der Stabilität der komplexen Oxalate statt. Eine dritte Fraktionierung erfolgt dadurch, dass die aus den komplexen Oxalaten abgespaltenen Komponenten

$$2(NH_4)_3[Me(C_2O_4)_3] \rightleftharpoons (NH_4)_2C_2O_4 + Me_2(C_2O_4)_3$$

verschiedene Löslichkeiten aufweisen, und zwar ist auch hier in neutraler Lösung die der La-Oxalate am geringsten. Es findet also gleichzeitig eine dreifache, oder wie wir sagen könnten, eine potenzierte Fraktionierung statt.

STABILITÄT DER NITRILO-ACETAT KOMPLEXE

Um Einblick in die Stabilität der Nitrilo-Acetatkomplexe zu erhalten, haben wir bei La, Pr, Nd, Sm, Gd und Y die Verhältnisse an reinen Präparaten untersucht. Entsprechend der Zusammensetzung des Komplexes

$$[Co(NH_3)_6]\ [La(N(CH_2COO)_3)_2]$$

wurde auf ein Mol Oxyd 4 Mol $N(CH_2COOH)_3$ und 3 Mol Ammoniumoxalat in eine bestimmte Menge Wasser eingetragen und Ammoniak zugefügt, bis eine klare Lösung entstand, infolge Bildung eines Ammoniumlanthanon-nitriloazetates.

Es wurden 0.9340 g La_2O_3 in wenig Salzsäure gelöst, mit etwas überschüssiger Schwefelsäure versetzt und bei 400° C abgeraucht. Es wurden 1.622 g $La_2(SO_4)_3$ erhalten, die in 15 ml Wasser gelöst und mit 1.3 g $(NH_4)_2C_2O_4$ gefällt und mit der berechneten Menge $N(CH_2COOH)_3$ 2.12 g und mit 21 ml 2 n NH_4OH behandelt wurden. Da keine vollständige Lösung eintrat, gaben wir noch 0.65 g "Nitrilo" hinzu, und erwärmten. Das komplexe La-Ammoniumsalz ist nur schwer in Lösung zu bringen. Nun wurden aus einer Bürette 1 n HCl einfliessen gelassen, bis eine bleibende erste Trübung entstand, dann für jede Fällung 1.5 ml 1 n HCl zugegeben und vom ausgeschiedenen Oxalat in einen Porzellanfiltertiegel abfiltriert, geglüht, gewogen und in der Lösung mit Lyphanpapier das p_H gemessen. Danach wurde wieder mit 1.5 ml HCl die 2. Fällung erzeugt und so fort. In Tabelle I findet man die Werte zusammengestellt. Für Pr, Nd, Sm, Gd und Y wurden je äquivalente Mengen Oxyd verwendet.

Die in Abhängigkeit vom p_H ausfallende Oxalatmenge als Oxyd gewogen, zeigt bei Lanthan ein ausgesprochenes Extremum. Vergleichen wir bei p_H 6.2 so sind aus der Lanthanlösung *ca.* 0.68 g Oxyd ausgefallen, bei Pr 0.39, bei Nd *ca* 0.35 g, bei Sm 0.44 g, bei Gd 0.29 g, bei Y 0.24 g Oxyd. Vergleichen wir weiter das p_H bei gleicher freiwerdender Menge NAc_3 (aus der Differenz von ml 2 n NH_4OH-ml

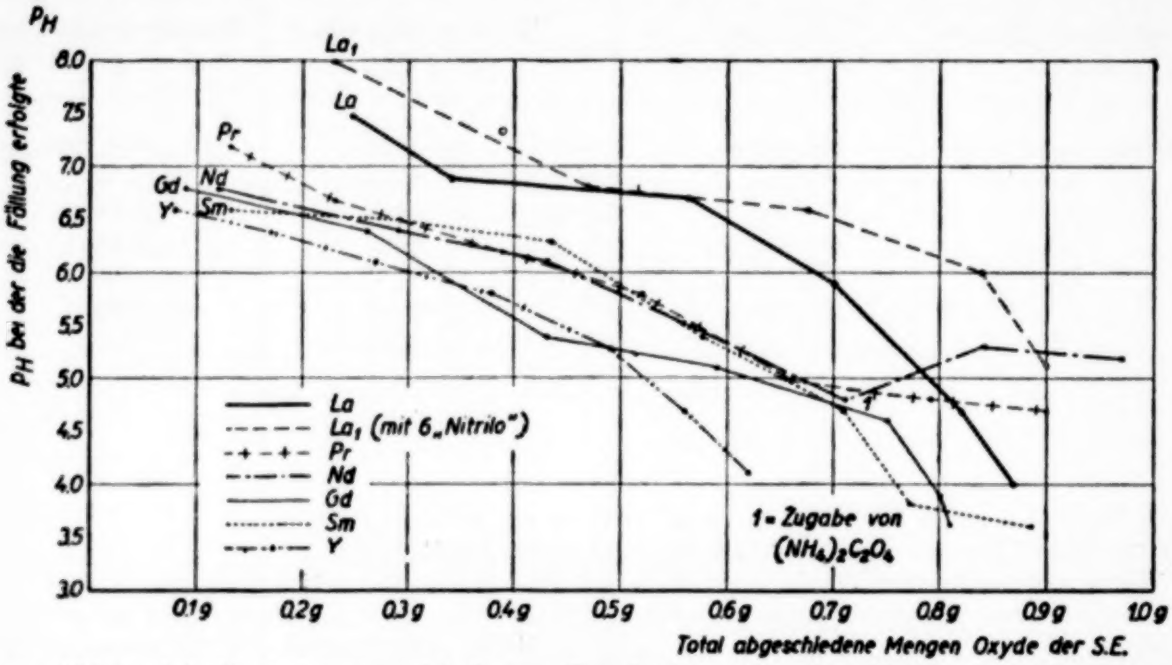


Fig. 1. Abhängigkeit der ausgeschiedenen Oxydmenge aus den Nitriloacetatkomplexen in Abhängigkeit vom p_H der Lösung

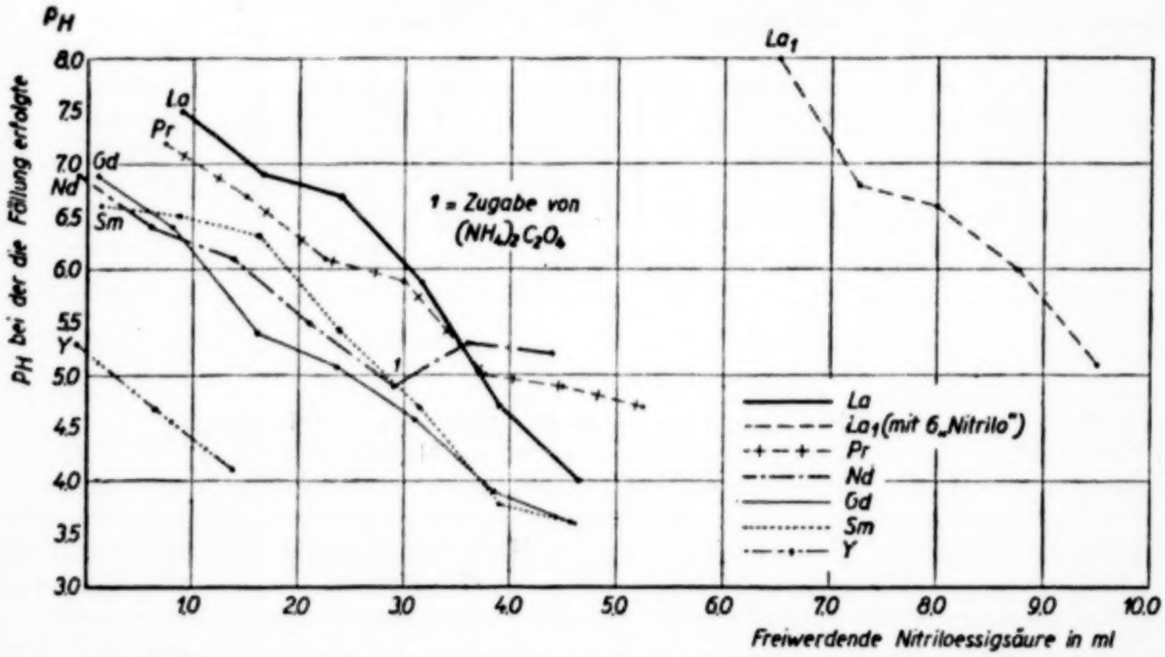


Fig. 2. Abhängigkeit der Stabilität der Nitroloacetatkomplexe vom p_H der Lösung

1 n HCl/2) so finden wir z.B. für 2.4 ml freie 2 n NAc_3 folgende p_H: La 6.7, Pr 6.1, Nd 5.2, Sm 5.4, Gd 5.1 und Y 4.1.

Dies bedeutet, dass die Stärke der komplexen Lanthanon-Nitriloazetate wie nicht anders zu erwarten, in der Reihe La–Y zunimmt, entsprechend auch ihrer Stabilität.

Literatur S. 52.

TABELLE I

La.

0.9340 g La_2O_3 = 1.622 g $La_2(SO_4)_3$ in 15 ml H_2O + 1.3 g $(NH_4)_2C_2O_4$
2.77 g "Nitrilo" = (21.9 ml 2n "Nitrilo") + 21 ml 2n NH_4OH

Abgeschiedene Menge La_2O_3	Total abgeschiedene Menge	p_H	Noch vorhandenes NH_4OH 2n	Freiwerdende Nitrilo-tri-essigsäure (2n)
1. Fällung 0.2450 g	0.2450 g	7.50	21 ml	0.9 ml
2. ,, 0.0992 ,,	0.3342 ,,	6.9	20.25 ,,	1.65 ,,
3. ,, 0.2212 ,,	0.5656 ,,	6.7	19.50 ,,	2.40 ,,
4. ,, 0.1372 ,,	0.7026 ,,	5.9	18.75 ,,	3.15 ,,
5. ,, 0.1222 ,,	0.8248 ,,	4.7	18.00 ,,	3.90 ,,
6. ,, 0.0462 ,,	0.8710 ,,	4.0	17.25 ,,	4.65 ,,

Pr.

0.976 g Pr_6O_{11} = 1.636 $Pr_2(SO_4)_3$ in 10 ml H_2O + 1.3 g $(NH_4)_2C_2O_4$
2.59 g "Nitrilo" (= 20.33 ml 2n "Nitrilo") + 20 ml 2n NH_4OH
1. Trübung tritt auf nach Zusatz von 0.8 ml 1n HCl (19.6 ml 2n NH_4OH)

Abgeschiedene Menge Pr_6O_{11}	Total abgeschiedene Menge	p_H	Noch vorhandenes NH_4OH 2n	Freiwerdende Nitrilo-tri-essigsäure 2n
1. Fällung 0.1300 g	0.1300 g	7.2	19.60 ml	0.73 ml
2. ,, 0.1000 ,,	0.2300 ,,	6.7	18.85 ,,	1.48 ,,
3. ,, 0.1626 ,,	0.3926 ,,	6.2	18.10 ,,	2.23 ,,
4. ,, 0.1348 ,,	0.5274 ,,	5.8	17.35 ,,	2.98 ,,
5. ,, 0.1384 ,,	0.6658 ,,	5.0	16.60 ,,	3.73 ,,
6. ,, 0.1268 ,,	0.7926 ,,	4.8	15.85 ,,	4.48 ,,
7. ,, 0.1096 ,,	0.9022 ,,	4.7	15.10 ,,	5.23 ,,

Nd.

0.9650 g Nd_2O_3 = 2.066 g $Nd_2(SO_4)_3$ 8 aq. in 10 ml H_2O + 1.3 g $(NH_4)_2C_2O_4$
2.43 g "Nitrilo" = (19.07 ml 2n "Nitrilo") + 20 ml 2n NH_4OH
1. Trübung tritt auf nach Zusatz von 1.6 ml 1n HCl (19.2 2n NH_4OH)

Abgeschiedene Menge Nd_2O_3	Total abgeschiedene Menge	p_H	Noch vorhandenes NH_4OH 2n	Freiwerdende Nitrilo-tri-essigsäure 2n
1. Fällung 0.1266 g	0.1266 g	6.8	19.20 ml	—0.13 ml
2. ,, 0.1638 ,,	0.2904 ,,	6.4	18.45 ,,	0.62 ,,
3. ,, 0.1396 ,,	0.4300 ,,	6.1	17.70 ,,	1.37 ,,
4. ,, 0.1336 ,,	0.5636 ,,	5.5	16.95 ,,	2.12 ,,
5. ,, 0.1570 ,,	0.7206 ,,	4.8	16.20 ,,	2.87 ,,
6. ,, 0.1218 ,,	0.8412 ,,	5.3	15.45 ,,	3.62 ,,
7. ,, 0.1284 ,,	0.9708 ,,	5.2	14.70 ,,	4.37 ,,
8. ,, 0.0090 ,,	0.9798 ,,	5.1	13.95 ,,	5.12 ,,

Literatur S. 52.

Sm.

1.000 g Sm_2O_3 = 1.692 g $Sm_2(SO_4)_3$ in 35 ml H_2O + 1.3 g $(NH_4)_2C_2O_4$
2.20 g "Nitrilo" = (17.3 ml 2n "Nitrilo") + 21.90 ml 2n NH_4OH
1. Trübung tritt auf nach Zusatz von 8.5 ml 1n HCl (17.65 ml 2n NH_4OH)

Abgeschiedene Menge Sm_2O_3	Total abgeschiedene Menge	p_H	Noch vorhandenes NH_4OH 2n	Freiwerdende Nitrilo-tri-essigsäure 2n
1. Fällung 0.1352 g	0.1352 g	6.6	17.65 ml	—0.35 ml
2. ,, 0.1576 ,,	0.2928 ,,	6.5	16.90 ,,	0.40 ,,
3. ,, 0.1430 ,,	0.4358 ,,	6.3	16.15 ,,	1.15 ,,
4. ,, 0.1392 ,,	0.5750 ,,	5.4	15.40 ,,	1.90 ,,
5. ,, 0.1394 ,,	0.7146 ,,	4.7	14.65 ,,	3.35 ,,
6. ,, 0.0612 ,,	0.7758 ,,	3.8	13.90 ,,	4.10 ,,
7. ,, 0.1092 ,,	0.8850 ,,	3.6	13.15 ,,	4.85 ,,

Gd.

1.0406 g Gd_2O_3 = 1.726 g $Gd_2(SO_4)_3$ in 10 ml H_2O + 1.3 g $(NH_4)_2C_2O_4$
2.71 g "Nitrilo" = (20.85 ml 2n "Nitrilo") + 25 ml 2n NH_4OH
1. Trübung tritt auf nach Zusatz von 8.5 ml 1n HCl (20.75 ml 2n NH_4OH)

Abgeschiedene Menge Gd_2O_3	Total abgeschiedene Menge	p_H	Noch vorhandenes NH_4OH 2n	Freiwerdende Nitrilo-tri-essigsäure 2n
1. Fällung 0.0908 g	0.0908 g	6.8	20.75 ml	0.10 ml
2. ,, 0.1750 ,,	0.2658 ,,	6.4	20.00 ,,	0.85 ,,
3. ,, 0.1724 ,,	0.4382 ,,	5.4	19.25 ,,	1.60 ,,
4. ,, 0.1550 ,,	0.5932 ,,	5.1	18.50 ,,	2.35 ,,
5. ,, 0.1582 ,,	0.7514 ,,	4.6	17.75 ,,	3.10 ,,
6. ,, 0.0490 ,,	0.8004 ,,	3.9	17.00 ,,	3.85 ,,
7. ,, 0.0108 ,,	0.8112 ,,	3.6	16.25 ,,	4.60 ,,

Y.

0.649 g Y_2O_3 = 1.296 g $Y_2(SO_4)_3$ in 20 ml H_2O + 1.3 g $(NH_4)_2C_2O_4$
2.12 g "Nitrilo" = (16.64 ml 2n "Nitrilo") + 23 ml 2n NH_4OH
1. Trübung tritt auf nach Zusatz von 6.5 ml 1n HCl (19.74 ml 2n NH_4OH)

Abgeschiedene Menge Y_2O_3	Total abgeschiedene Menge	p_H	Noch vorhandenes NH_4OH 2n	Freiwerdende Nitrilo-tri-essigsäure 2n
1. Fällung 0.0801 g	0.0801 g	6.6	19.75 ml	—
2. ,, 0.0947 ,,	0.1748 ,,	6.4	19.00 ,,	—
3. ,, 0.1030 ,,	0.2778 ,,	6.1	18.25 ,,	—
4. ,, 0.1036 ,,	0.3814 ,,	5.8	17.50 ,,	—0.86 ml
5. ,, 0.1087 ,,	0.4901 ,,	5.3	16.75 ,,	—0.11 ,,
6. ,, 0.0776 ,,	0.5677 ,,	4.7	16.00 ,,	0.64 ,,
7. ,, 0.0540 ,,	0.6217 ,,	4.1	15.25 ,,	1.39 ,,

Literatur S. 52.

La_a (6 Mol "Nitrilo")

0.9340 g La_2O_3 = 1.622 g $La_2(SO_4)_3$ in 15 ml H_2O + 2.0 g $(NH_4)_2C_2O_4$
3.28 g "Nitrilo" = (25.74 ml 2n "Nitrilo") + 23 ml 2n NH_4OH
1. Trübung tritt auf nach Zusatz von 7.5 ml 1n HCl (19.25 ml 2n NH_4OH)

Abgeschiedene Menge La_2O_3	Total abgeschiedene Menge	p_H	Noch vorhandenes NH_4OH 2n	Freiwerdende Nitrilo-tri-essigsäure 2n
1. Fällung 0.2302 g	0.2302 g	8.0	19.25 ml	6.49 ml
2. „ 0.2422 „	0.4724 „	6.8	18.50 „	7.24 „
3. „ 0.2064 „	0.6788 „	6.6	17.75 „	7.99 „
4. „ 0.1612 „	0.8400 „	6.0	17.00 „	8.74 „
5. „ 0.0670 „	0.9070 „	5.1	16.25 „	9.49 „

Nd_a (6 Mol "Nitrilo")

0.9650 g Nd_2O_3 = 2.066 g $Nd_2(SO_4)_3$ 8 aq. in 10 ml H_2O + 2.0 g $(NH_4)_2C_2O_4$
3.28 g "Nitrilo" = (25.74 ml 2n "Nitrilo" + 23 ml 2n NH_4OH
1. Trübung tritt auf nach Zusatz von 0.3 ml 1n HCl (22.85 ml 2n NH_4OH)

Abgeschiedene Menge Nd_2O_3	Total abgeschiedene Menge	p_H	Noch vorhandenes NH_4OH 2n	Freiwerdende Nitrilo-tri-essigsäure 2n
1. Fällung 0.1236 g	0.1236 g	6.8	22.85 ml	2.89 ml
3. „ 0.0960 „	0.2196 „	6.5	22.10 „	3.64 „
3. „ 0.1596 „	0.3792 „	6.3	21.35 „	4.39 „
4. „ 0.1382 „	0.5174 „	5.9	20.60 „	5.14 „
5. „ 0.1306 „	0.6480 „	5.7	19.85 „	5.89 „
6. „ 0.1432 „	0.7912 „	5.0	19.10 „	6.64 „
7. „ 0.1308 „	0.9220 „	4.5	18.35 „	7.39 „
8. „ 0.0802 „	1.0020 „	3.9	17.60 „	8.14 „

Das Neodymmaterial entstammte einem käuflichen Präparat. Die ersten Fällungen ergaben ein dunkelbraunes Oxyd, die zweiten ein braunes, die dritten ein bräunliches, alle übrigen waren graublau. Das Material enthielt also noch Praseodym, dass in den 3 ersten Fraktionen niedergeschlagen wurde. Die Methode eignet sich daher sehr wahrscheinlich gut zur Reinigung von Nd-Präparaten.

VERSUCHE ZUR TRENNUNG AUS EINEM ERDGEMISCH, ENTHALTEND Nd, VIEL Sm (Eu) Gd, Tb UND Dy (TECHNISCHE Sm-FRAKTION)

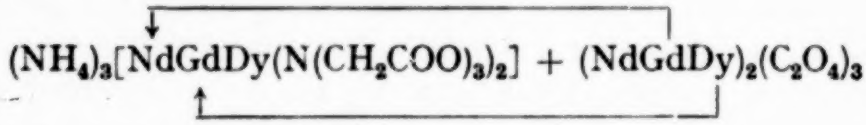
Zur Aufarbeitung dieses Gemisches wurde eine kombinierte Methode zur Anwendung gebracht. Es wurde zuerst versucht das Sm und Eu nach Marsh[5] mit Natrium-Amalgam zu entfernen. Zu diesem Zweck wurden 60 g Oxyd* in Salzsäure gelöst (im Spektroskop waren die Linien des Nd und Sm von ungefähr gleicher Intensität) und mit Na-Karbonat gefällt. Ein Überschuss ist zu vermeiden, da sonst beträchtliche Verluste durch Bildung löslicher Komplexe entstehen. Nach dem Abnutschen und Auswaschen wurde der Rückstand in 30% Essigsäure gelöst und mit Na-Amalgam das Sm und Eu abgeschieden. Ausbeute 25 g reines Sm-Oxyd, mit Spuren Eu_2O_3. Die Lösung enthaltend die Azetate von Nd, Gd, Tb, Dy und mit Spuren noch von Sm wurde mit Oxalat gefällt und diese zu Oxyd verglüht, und mit KOH in einem Nickeltiegel geschmolzen. Nach Zugabe von $KClO_4$ schied sich ein dunkelrotbraunes Terbiumperoxyd ab[6], dessen Gewicht nach der Reinigung 4 g wog. Es enthielt noch Ni, Sm und Nd. Das Ni wurde entfernt durch Auflösen in Salzsäure und versetzen mit NH_4OH bis zur Ausfällung von Hydroxyd. Mit Ammoniumsulfid wurde NiS gefällt und die Hydroxyde der S.E. mit HCl gelöst. Das Sm wurde mit Na-Amalgam entfernt und das Nd durch Fraktionen mit Nitriloazetat wie bei Gadolinium weiter unten beschrieben, entfernt.

---

* Wir möchten an dieser Stelle der Auergesellschaft in Berlin für die Überlassung der Erdfraktion den besten Dank aussprechen.

Literatur S. 52.

Es wurden nach einer zweiten Schmelze mit KOH 1.2 g eines dunkelbraunen Terbiumoxydes gewonnen. Zur Trennung des Gemisches enthaltend Nd, Gd und Dy wurde die Lösung mit Oxalat gefällt und der feuchte Niederschlag in 2 Teile geteilt, und der eine in Ammoniumnitriloazetat gelöst. Das Mengenverhältnis dieser beiden Teile richtet sich nach dem Verhältnis der vorhandenen Erden. Ist nur wenig Nd neben viel Gd und Dy vorhanden, was man an der Intensität der Absorptionsstreifen der Lösungen feststellen kann, so wird die Menge des Oxalates, das als Komplex gelöst wird, grösser gewählt, damit möglichst viel Gd, Dy in Lösung geht, ist viel Nd vorhanden, so wird weniger als die Hälfte des Oxalates gelöst. Nun trägt man die zweite Portion der feuchten Oxalatpaste in die Lösung ein und kocht einige Male auf, damit sich der Austausch resp. die Verdrängungsreaktion



$$(NH_4)_3[NdGdDy(N(CH_2COO)_3)_2] + (NdGdDy)_2(C_2O_4)_3$$

vollziehen kann und filtriert ab. Da nun zwischen dem Gd und dem Nd die 3 Glieder Sm, Eu und Nr. 61 fehlen, so sind die Affinitätsunterschiede zum Komplex ziemlich gross und das Neodym lässt sich relativ rasch in der Kopffraktion ausfällen, während das Dy in die Endlösungen geht.

Dies erkennt man daran, dass bei genügender Konzentration die Bande des Dy im Blau immer stärker wird. Es wurden so 4 g eines Gadoliniumoxydes von hellocker-gelber Farbe gewonnen, das also nur noch wenig Tb enthielt. In Lösung waren die Streifen des Nd und des Dy nur noch ganz schwach sichtbar. Aus den Endfraktionen wurde 1 g Dy_2O_3 erhalten, das in Lösung kein Nd-Streifen mehr zeigte, dagegen einen starken Streifen im Blau und bei grösserer Schichtdicke im Gelb und Grün schwach den Streifen des Erbiums (evtl. Holmium?). Zur Kontrolle wurden 1.0406 g Gd_2O_3 durch Lösung in verdünnter HCl und Abrauchen mit Schwefelsäure bei 400° in Sulfat übergeführt. Es wurden 1.7260 g $Gd_2(SO_4)_3$ erhalten woraus sich das Atomgewicht zu 158 berechnet.

Aus den Endlaugen kann man durch stärkeres Eindampfen und Ansäuern mit HCl auf p_H 2–3 einen grossen Teil der Nitrilo-essigsäure zurückgewinnen.

Literatur S. 52.

UNTERSUCHUNG DER AMMONIAKATE DER CHLORIDE VON Sm, Gd, Dy, Er UND Y

Die Molekular-Volumina der wasserfreien Chloride der Lanthanone zeigen einen recht charakteristischen Verlauf[7]:

	La	Ce	Pr	Nd —	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb
Cl_3	63.4	61.9	59.3	59.4	58.5	57.9	57	60	72	62 (70)	—	64	72

Von La–Gd streben sie einem Minimum zu, dann folgt Dy mit einer ausgesprochenen Diskontinuität mit einem Maximum, worauf nach dem Absinken bei $HoCl_3$ wieder eine unregelmässige Zunahme auftritt. Dagegen weist der Verlauf der Bildungswärmen an den Elementen von La–$LuCl_3$ einen ziemlich regelmässigen Verlauf auf. Es ist also damit zu rechnen, dass die Komplexbildung z.B. mit NH_3 beim Sprung $GdCl_3 \rightarrow DyCl_3$ eine Anomalie auftreten würde, was für die Abtrennung einzelner Glieder nicht ohne Bedeutung sein würde. Es wurden früher gezeigt[8] dass Verbindungen, die aus den Elementen unter grosser Volumenkontraktion in festem Zustand entstehen bei relativ kleinen Bildungswärmen eine grosse Tendenz haben, diesen als Hypertension bezeichneten Zustand durch Komplexbildung auszugleichen. Es war daher von Interesse, die Ammoniakate der Erdchloride der Gadoliniumgruppe zu untersuchen.

Bis heute sind die Ammoniakate der S.E. nur bei den Ceriterden La, Ce, Pr, Nd, Sm, dargestellt und untersucht worden[9]. Als Ausgangsmaterial wurden die wasserfreien Trihalogenide benutzt. Ihre Darstellung geschah folgendermassen:

In ein Kölbchen mit seitlich angeschmolzenen Glasröhrchen, wie sie schon von Ephraim beschrieben wurden, füllte man 0.3 bis 0.5 g Erdoxyd und ungefähr 5 ml HCl ein. Nachdem unter Erwärmung Lösung eingetreten war, wurden 1 bis 2 g Ammoniumchlorid zugefügt und vorsichtig bis zur Trockene eingedampft, unter gleichzeitigem Absaugen der Dämpfe durch eines der beiden Röhrchen. Nun wurde trockenes HCl eingeleitet und unter starkem Erhitzen das Ammoniumchlorid ausgetrieben, was ½ bis 1 Stunde dauerte. Nach der Abkühlung wurde mit trockener Luft der Chlorwasserstoff verjagt, die Röhrchen mit Gummischlauch und Glasstöpsel verschlossen und gewogen, und so das Gewicht der wasserfreien Erdchloride bestimmt. Dann wurde während mehrerer Stunden NH_3-Gas, das in einem 70 cm langen Rohr mit KOH getrocknet war, in das Röhrchen geleitet. Die Addition erfolgte bei Zimmertemperatur nur langsam, rascher bei 0°. Die Ammoniakate bilden sich unter starkem Aufschwellen der Substanz im Röhrchen. Von Zeit zu Zeit wurden die Gewichtszunahmen kontrolliert, und die Ammoniakate dem thermischen Abbau durch Erhitzen im Paraffinbad unterzogen. Wir erhielten folgende Ergebnisse:

1. *Samarium*

Über die Fähigkeit des $SmCl_3$ Ammoniak anzulagern haben schon C. MATIGNON

Literatur S. 52.

UND R. TRANNOY[10] später auch W. KLEMM UND J. ROCKSTROH[11] berichtet. Sie erhielten Verbindungen mit 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9.5, 11.5 bezw. 13.3 Mol NH_3. In unserem Versuch addierten 0.5584 g $SmCl_3$ nach 3½ Stunden bei –10° C 0.3488 g NH_3, was 13.1 Mol NH_3 entspricht. Wie MATIGNON UND TRANNOY erhielten wir auch ein Ammoniakat von 9.5 Mol NH_3 bei 79° mit 0.2508 g NH_3. Der Verlauf des Abbaus gestaltete sich ähnlich wie bei diesen Forschern über eine Reihe von festen Abbaustufen.

2. *Gadolinium*

0.8053 g $GdCl_3$ addierten nach 3 Stunden bei 0° C, 0.4064 g NH_3 = 7.81 Mol. Es wurden folgende Dissoziationstemperaturen gemessen:

Temp. =	18°	37°	63°	89°	91°	100°
g NH_3 =	0.4064	0.3675	0.3212	0.3087	0.2417	0.2023
Mol.NH_3 =	7.81	7.06	6.17	5.93	4.65	3.9

Temp. =	121°	160°	189°	216°
g NH_3 =	0.1768	0.1508	0.1456	0.1092
Mol.NH_3 =	3.4	2.9	2.8	2.1

Hier könnte man auf ein 6 Ammin schliessen, dagegen ist das 5 Ammin nicht deutlich ausgeprägt.

3. *Dysprosium*

0.670 g $DyCl_3$ addierten nach 4 Stunden bei 0° C, 0.2651 g NH_3 entsprechen 12.6 Mol.NH_3.

Temp. =	61°	72°	82°	85°	96°	116°	138°
g NH_3 =	0.2651	0.2461	0.2320	0.2112	0.2024	0.1842	0.1738
Mol.NH_3 =	12.6	11.8	11.1	10.1	9.9	8.8	8.3

Infolge Feuchtigkeitsaufnahme konnte der Abbau nicht weiter verfolgt werden. Die Stabilität ist hier weit grösser als bei den anderen Ammoniakaten. Es fällt auf, dass bei den Yttererden allein das $DyCl_3$ ein 12-Ammoniakat bildet. Vergleicht man andererseits die Volumenkurve der wasserfreien Chloride von Gd bis Tu, so bemerkt man, dass hier das $DyCl_3$ ebenfalls eine deutliche Ausnahmestellung aufweist (S. Seite 48). Das auf 330° erhitzte Produkt hatte die Zusammensetzung $DyCl_3NH_3H_2O$. Ber. Dy 53.4%, gef. 53.0%; ber. Cl 35.0%, gef. 33.6%; ber. NH_3 5.6% gef. 6.0%. Es ist, wie die übrigen Diammine an der Luft stabil, und nicht hygroskopisch.

4. *Erbium*

0.8572 g wasserfreies $ErCl_3$ addierten nach 3 Stunden bei 0° C 0.4258 g NH_3 = 8 Mol.NH_3 (ber. für 8 Mol. 0.4285 g NH_3).

Temp. =	70°	95°	100°	119°	160°	197°
g NH_3 =	0.4258	0.3446	0.2808	0.2300	0.2150	0.1642
Mol.NH_3 =	8	6.4	5.2	4.3	4.0	3.0

Temp. =	200°	220°	235°	259°	340°	360°
g NH_3 =	0.1596	0.1582	0.1282	0.1028	0.0968	0.0918
Mol.NH_3 =	2.97	2.95	2.4	1.92	1.8	1.7

Die Ammoniakate mit 2, 3, 5 und 8 Mol. NH_3 sind hier gut erkennbar und zeigen gut definierte Zerfallstemperaturen. Dagegen konnte das Ammoniakat mit einem Mol., wie übrigens bei allen anderen von uns untersuchten Ammoniakaten nicht festgestellt werden, da die Substanz, einmal über 360° erhitzt, wieder an Gewicht zunahm, d.h., hygroskopisch wurde. Um uns zu überzeugen, ob wir am Schluss tatsächlich ein 2 Ammin besassen, hielten wir es für angebracht, eine Analyse auszuführen. Sie ergab folgende Resultate für die Verbindung $ErCl_3 2 NH_3$:

	Berechnet	Gefunden
Er	54.5%	55.2%
Cl	34.4%	32.8%
NH_3	11.1%	12.2%
	100.0%	100.2%

Erbium wurde über das Oxalat als Oxyd bestimmt, Cl nach der gravimetrischen Methode mit Silbernitrat. und NH_3 nach KJELDAHL.

5. *Yttrium*

0.630 g wasserfreies YCl_3 addierten bei 0° nach 3½ Stunden 0.4324 g NH_3 8 Mol. NH_3 (ber. für 8 Mol. 0.4368 g NH_3).

Temp. =	25°	89°	97°	100°	155°	170°
g NH_3 =	0.4324	0.4042	0.3320	0.2580	0.2180	0.2036
Mol.NH_3 =	8	7.4	6.1	4.7	4.0	3.6

Temp. =	179°	214°	231°	255°	335°
g NH_3 =	0.1758	0.1660	0.1506	0.1250	0.1106
Mol.NH_3 =	3.2	3.0	2.67	2.3	2

Die Ammoniakate mit 2, 3, 5 und 8 Mol. NH_3 sind auch hier sichergestellt, allerdings weniger ausgeprägt als beim Erbium.

Die Oktamine werden vom Wasser sofort zersetzt, dagegen lösen sich die Diammine von Sm Er und Y zum Teil in Wasser und Alkohol, vollständig aber auf Zusatz von Essigsäure. Erhitzt man dagegen Gadoliniumchloridammoniakat

Literatur S. 52.

auf 330°, so löst sich das Produkt nicht mehr in Wasser und selbst nicht in kalter verd. Salzsäure, sondern erst langsam beim Erwärmen. Mit Natronlauge liess sich kein Ammoniak austreiben, dagegen war die Reaktion beim Erhitzen der Substanz mit Nessler-Reagenz auf NH_3 positiv. Das Präparat scheint auch sonst abweichende Zusammensetzung aufzuweisen. Gefunden wurden 60.4% Gd und 26.5% Chlor, woraus sich das Atomverhältnis 1 : 1.94 berechnet. Für weitere Untersuchungen stand kein Material zur Verfügung. Dieses Verhalten liesse sich möglicherweise analytisch verwerten zur Reindarstellung von Gadolinium. Auffallend war der Umstand, dass bei Herstellung des $GdCl_3$ die Kölbchen nach dem Einleiten von NH_3 fast regelmässig sprangen. Dies rührt daher, dass $GdCl_3$ den niedrigsten Schmelzpunkt von den Erdchloriden aufweist, und die letzten Anteile NH_4Cl erst über dem Schmelzpunkt des letzteren sich vollständig verflüchtigen. Das wasserfreie $GdCl_3$ haftete sehr fest an den Glaswänden des Kölbchens. Wurde nun NH_3 angelagert, so zerriss das Präparat infolge des Aufblähens das Glas.

Herrn Prof. Dr Ch. G. BOISSONAS sprechen wir an dieser Stelle unsern besten Dank aus für das Interesse und die Unterstützung die er unserer Arbeit entgegenbrachte.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird gezeigt, dass durch fraktionierte Verdrängung der Seltenen Erden aus den Nitriloazetatkomplexen in Gegenwart von Oxalat nach dem Schema $Me_3[Nd, Sm, Gd(N(CH_2COO)_3)_2] + (Sm, Gd, Dy)_2(C_2O_4)_3 \rightarrow Me_3[Sm, Gd, Dy(N(CH_2COO)_3)_2] + Nd_2(C_2O_4)_3$ die leichteren Erden in der Gruppe Nd bis Dy in den unlöslichen Oxalatniederschlag wandern, die schwereren dagegen in den löslichen Nitriloacetatkomplex. Das Samarium wird nach MARSH über das Amalgam rasch und rein abgetrennt, was die Trennung der übrigen erleichtert. Die Stabilität der Nitriloacetatkomplexe in Abhängigkeit vom p_H wird untersucht. Es werden die Ammoniakate der Chloride von Sm, Gd, Dy, Er und Y dargestellt und dem thermischen Abbau unterworfen.

SUMMARY

It is shown that by a fractional separation of the rare earths by means of the nitriloacetic complexes in presence of oxalate, the light earths of the group (Nd to Dy) are transformed into insoluble oxalates, whilst the heavy ones remain in solution, in the form of nitriloacetic complexes, according to the following scheme: $Me_3[Nd, Sm, Gd(N(CH_2COO)_3)_2] + (Sm, Gd, Dy)_2(C_2O_4)_3 \rightarrow Me_3[Sm, Gd, Dy(N(CH_2COO)_3)_2] + Nd_2(C_2O_4)_3$.

Samarium is separated rapidly and quantitatively by formation of an amalgam, according to MARSH's method, which facilitates its separation from the other elements.

The stability of the nitriloacetic complexes as a function of p_H has been studied. The ammoniacates of the chlorides of Sm, Gd, Dy, Er and Y have been prepared and submitted to thermal decomposition.

RÉSUMÉ

Les auteurs démontrent que par une séparation fractionnée des terres rares au moyen des complexes nitriloacétiques, en présence d'oxalate, les terres légères du groupe (Nd jusqu'à Dy) se transforment en oxalates insolubles, tandis que les lourdes restent en solution, sous forme

Literatur S. 52.

de complexes nitriloacétiques, d'après le schéma suivant: $Me_3[Nd, Sm, Gd(N(CH_2COO)_3)_2]$ + $(Sm, Gd, Dy)_2(C_2O_4)_3 \rightarrow Me_3[Sm, Gd, Dy(N(CH_2COO)_3)_2]$ + $Nd_2(C_2O_4)_3$.

Le samarium est séparé rapidement et quantitativement par formation d'un amalgame, d'après la méthode de Marsh, ce qui facilite la séparation des autres éléments.

On étudie la stabilité des complexes nitriloacétiques en fonction du pH. On prépare les ammoniacates des chlorures de Sm, Gd, Dy, Er et Y et on les soumet à une décomposition thermique.

LITERATUR

[1] Vgl. Die Zusammenfassung von J. K. Marsh, *Quart. Rev. Chem. Soc.*. I No 2, 1947.

[2] G. Beck, *Helv. Chim. Acta* , 29 (1946) 357.

[3] Über Bezeichnung Lanthanon für S. E., vgl. Marsh.

[4] G. Beck, *Mikrochemie*, 33 (1948) 344.

[5] I. K. Marsh, *J. Chem. Soc.*, 1946; *J. Chem. Soc.*, 523 (1942).

[6] G. Beck, *Angew. Chem.*, 52 (1939) 151.

[7] R. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Leipzig 1934.

[8] G. Beck, *J. prakt. Chem.*, N.F. 156 (1940) 227.

[9] Vgl. F. Ephraim, *Ber.*, 59 (1926) 2692; Matignon, Trannoy, *Compt. rend.*, 140 (1905) 141; Klemm, Rockstroh, *Z. anorg. Chem.*, 176 (1928) 181.

[10] *Compt. rend.*, 140 (1905) 141.

[11] *Z. anorg. Chem.*, 176 (1928) 181.

Eingegangen den 28. April 1948

ÜBER QUANTITATIVE THIOHARNSTOFFBESTIMMUNG

I: VOLUMETRISCHE BESTIMMUNG

von

ZBYNĚK BRADA

Aus der Forschungsabteilung der Masaryk's Radiumtherapeutischen Anstalt in Brno (Tschechoslowakei)

G. KLEIN UND E. FARKASS[1] fanden im Jahre 1930 bei mikrochemischem Nachweis von Cytisin in Samen des Bohnenbaumes (*Laburnum aranygoides Med.*) auch Thioharnstoff. Den Nachweis führten sie mit Hilfe von Platinjodid, Platinbromid, Palladiumchlorid und Xanthydrol. Zur Trennung von Cytisin und Thioharnstoff schlugen sie die Extraktion mit einem Gemisch von Alkohol und Eisessig vor; Thioharnstoff wird nun durch Xanthydrol gefällt und Cytisin können wir dann im Filtrat nachweisen. Diese Trennungsmethode eignet sich aber für quantitative Arbeiten nicht, weil man mit Anwesenheit von Harnstoff und SH-gruppehaltigen Stoffen rechnen muss. Auch K. OVCAROW[2] beobachtete bei gewissen physiologischen Verhältnissen, dass Thioharnstoff auch durch die Pilze *Botritis* und *Verticillium* gebildet wird.

Da man heute dem Thioharnstoff eine tiefere Bedeutung zuschreiben kann, wie es manche neue Arbeiten aus der Pflanzenbiochemie und besonders aus der Pharmakologie beweisen[3], habe ich es für nötig befunden, andere genauere Methoden zur quantitativen Thioharnstoffbestimmung zu suchen.

Ich versuchte deshalb ein selektiveres Reagens zu finden[4], das die Möglichkeit zur Lokalisation von Thioharnstoff direkt im biologischen Material gibt. Verschiedene Kupfer(II)-salze reagieren mit Thioharnstoff unter Bildung von charakteristischen Komplexsalzen. Ich prüfte die Anwendbarkeit dieser Reaktionen zu mikroanalytischen Zwecken. Ich fand zwar, dass die Reaktion mit Kupfer(II)-chlorid genügend empfindlich ist, aber die Möglichkeit seiner histochemischen Applikationen infolge ungenügender Kenntnis der Komplexsalze von Stoffen, die $-SH$ oder $=C=S$ Gruppen aufweisen — deren Anwesenheit gerade im keimenden Samen und im Blut unbedingt beachtet werden muss — sehr kritisch anzusehen ist. Die Lösung dieser Streitfrage müssen wir der weiteren Forschung auf dem Gebiete der Komplexsalze überlassen.

Die quantitative Bestimmung in diesem biologischen Material wurde bisher nicht durchgeführt. TAUBÖCK UND WINTERSTEIN[5] schlagen zwei Methoden vor: volumetrische Titration mit Kaliumbichromat und kolometrische Bestimmung.

Literatur S. 61.

(Kolorimetrie der Blaufärbung, welche durch Einwirkung von Ferrocyankalium und Essigsäure auf Thioharnstoff entsteht.)

Die volumetrische Bestimmung, die in der Oxydation von Thioharnstoff besteht, ist für diese Zwecke nicht geeignet. Wenn auch vorausgesetzt wird, dass diese Methode in der Makrodurchführung genaue Resultate erzielen lässt, so versagt diese Methode in der Mikrodurchführung und besonders bei der Anwesenheit von anderen organischen oxydablen Begleitstoffen. TAUBÖCK UND WINTERSTEIN nehmen an, dass man zur Oxydation von Dixanthylthioharnstoff die gleiche Menge von Kaliumbichromat wie zur Oxydation von Dixanthylcarbamid braucht, was jedoch nicht zutrifft. Nach CUTHILL UND ATKINS[6], die ihre Methode auf Grund der physikalisch-chemischen Messungen über das System H_2SO_4–$K_2Cr_2O_7$ nach SNETHALAGE[7] ausgearbeitet haben, verläuft die Oxydation von Thioharnstoff nach der folgenden Gleichung (freilich nur in dem Falle, wenn man mit einer Konzentration des Kaliumbichromats arbeitet, die nicht höher als 0.1 n ist):

$$4\,K_2Cr_2O_7 + 16\,H_2SO_4 = 4\,K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 16\,H_2O + 12\,O.$$

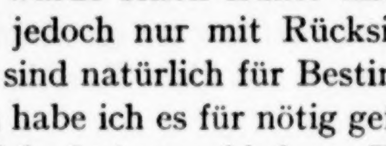
$$3\,CS(NH_2)_2 + 12\,O = 3\,CO(NH_2)_2 + 3\,SO_3.$$

Wenn es sich um eine Verbindung von Thioharnstoff mit Xanthydrol handelt, ist der Verlauf der Reaktion analog, nur ist die Menge des verbrauchten Sauerstoffs durch die Oxydation der Gruppe $-CH(C_6H_4)_2O$ erhöht.

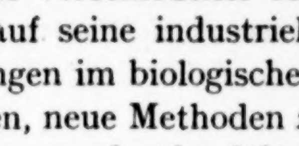
Thioharnstoff wurde schon früher mit Hilfe verschiedener Methoden quantitativ bestimmt, jedoch nur mit Rücksicht auf seine industrielle Fabrikation[8]. Diese Methoden sind natürlich für Bestimmungen im biologischen Material nicht geeignet. Darum habe ich es für nötig gefunden, neue Methoden zu suchen. Diese Versuche habe ich drei verschiedene Richtungen durchgeführt: volumetrisch, polarographisch und kolorimetrisch. In dieser Arbeit lege ich vorerst die Ergebnisse der volumetrischen Bestimmung vor.

THEORETISCHER TEIL

Die theoretische Grundlage dieser Bestimmung beruht auf der Fähigkeit des Thioharnstoffs, mit verschiedenen Metallsalzen Komplexsalze zu bilden. RATHKE[9] beobachtete als Erster, dass bei der Bildung dieser Komplexsalze Kupfer(II)-salze entfärbt werden. Eingehender wurde diese Reaktionen von ROSENHEIM, LOEWENSTAMM UND MEYER studiert[10]. In dieses Problem brachten Arbeiten von KOHLSCHÜTTER UND BRITTLEBANK[11] mehr Licht. Manche Reaktionsprodukte wurden isoliert und analysiert. Dargestellt wurden folgende zwei Verbindungen (mit Kupfersulfat):



$$\left.\begin{matrix}\left[\mathrm{Cu}\ \mathrm{Thi}_3\right] \\ \left[\mathrm{Cu}\begin{matrix}\mathrm{Thi}_2\\ \mathrm{H_2O}\end{matrix}\right]\end{matrix}\right\rangle \mathrm{SO_4} + \mathrm{H_2O}$$

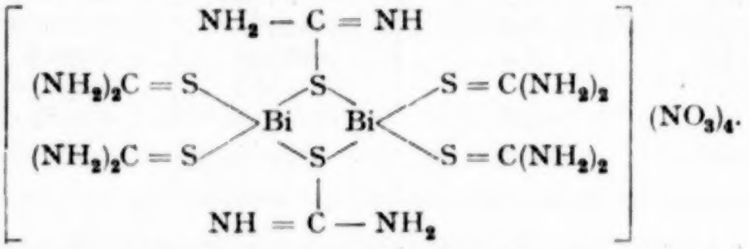


$$\left[\mathrm{Cu}\begin{matrix}\mathrm{Thi}_2\\ \mathrm{H_2O}\end{matrix}\right]\mathrm{SO_4H}$$

Literatur S. 61.

Diese Bildung mehr oder weniger labiler Komplexe wird von der Reduktion des zweiwertigen Kupfers zu einwertigem begleitet. Der Reaktionsmechanismus ist sehr kompliziert. Es wurde eine ganze Reihe verschiedener Zwischenprodukte entdeckt, wie ich schon in einer früheren Arbeit feststellte. Nach einer privaten Mitteilung von J. V. Dubsky kann man hier die Bildung von zyklischen Verbindungen voraussetzen, wie das der Genannte mit Trtilek bei Xanthogenamid beobachtet hat. Es wurde durch meine ersten Versuche festgestellt, dass ungefähr fünf Moleküle Thioharnstoff ein Molekül Kupfersulfat entfärben. Diese Tatsache wurde ganz empirisch als Grundlage angenommen, was in Hinsicht auf die Kompliziertheit des Reaktionsmechanismus gerechtfertigt ist. Aus dem Vorangehenden geht hervor dass, bei Benützung einer dezimolaren Kupfersulfatlösung, 1 ml dieser Lösung 0.0182 g Thioharnstoff entspricht.

Die ersten Versuche wurden auf die Weise durchgeführt, dass die geprüften Thioharnstofflösungen mit Kupfersulfat bis zur Blaufärbung titriert wurden. Die ersten Resultate waren zu hoch. Darum wurden geeignete Methoden gesucht, um den Endpunkt der Titration deutlicher erkennbar zu machen. Es hat sich gezeigt, dass die Benützung von Wismutnitratlösung als Indikator am günstigsten ist. Nach Jilek[14] bildet Wismutnitratlösung mit Thioharnstoff eine Gelbfärbung. Um den Grund dieser Färbung klarzustellen, bemühten sich Hofmann und K. Gonder[12], später auch Dubsky mit seinen Mitarbeitern[13]. Sie stellten fest, dass dabei eine ganze Reihe von Komplexsalzen entsteht. Der Hauptbestandteil ist:



Es gelang ihnen auch, Komplexe mit Ketobindung von Komplexen mit Enolbindung des Thioharnstoffs zu unterscheiden.

Ich stellte auch fest, dass diese Komplexe labiler sind, als die Komplexe mit Kupfersalzen. Das bedeutet, dass nach Zugabe einer Kupfersalzlösung zu diesen Wismutkomplexen eine Zersetzung der letzteren erfolgt. Bei diesem Vorgang entstehen stabilere Kupfer(I)- und Kupfer(II)-komplexe mit gleichzeitiger Entfärbund der Lösung.

Der Entpunkt der Titration wurde durch Verschwinden der Geldfärbung gekennzeichnet. Damit während der Titration keine störenden unlöslichen Komplexe entstehen, wurde vor der Titration konz. Salpetersäure zugefügt. Die hemmende Wirkung der Salpetersäure auf die Entstehung dieser schwerlöslichen Komplexe lässt sich nicht leicht erklären. Es scheint jedoch, dass es sich um eine Verschiebung des Gleichgewichts handelt, wie schon Walter[15] seinerzeit Ähnliches beobachtete. Natürlich können wir die Bildung des Komplexes mit Salpetersäure a priori nicht ausschliessen (selbstverständlich nur in geringem Masstabe).

Die Resultate, die wir mit dieser Methode erzielt haben, sind ganz befriedigend. Leider handelt es sich um eine ausgesprochene Makromethode, die in der Biochemie nur sehr schwer benützt werden kann. Trotzdem publiziere ich die vorliegenden Ergebnisse, da diese Methode auch in anderen Zweigen der analytischen Chemie eine wertvolle Anwendung finden kann, und diese Ergebnisse zugleich erlauben, die feineren Verhältnisse bei der Komplex-Bildung näher klarzustellen.

EXPERIMENTELLER TEIL

TITRATION DES THIOHARNSTOFFS MIT KUPFERSULFAT BIS ZUR BLAUFÄRBUNG

Eine Probe des Thioharnstoffs wurde mit Wasser auf 10 ml aufgefüllt, mit 1 ml konz. Salpetersäure angesäuert und mit Mol/10 Kupfersulfatlösung titriert. Die genügende Menge des Kupfersulfats wurde nach der Entstehung der Blaufärbung, die durch Überschuss von Reagens verursacht ist, abgeschätzt. Betr. Resultate dieser Versuche siehe Tabelle I.

TABELLE I

Versuch Nr	Menge des $CS(NH_2)_2$ in g	Verbrauchte Menge von m/10 $CuSO_4$ in ml	Entspricht $CS(NH_2)_2$ in g	Δ in g	Δ in %
1	0.03575	1.5	0.05484	0.01909	53.39
2	0.03575	1.5	0.05484	0.01909	53.39
3	0.07150	3.4	0.12430	0.05280	73.84
4	0.07150	3.0	0.10963	0.03818	53.39
5	0.10725	4.8	0.17549	0.06824	63.62
6	0.10725	4.3	0.15721	0.04996	46.58

Die Tabelle zeigt, dass alle Resultate zu hoch sind, weil die Blaufärbung erst nach einem grösseren Überschuss von Kupfersulfatlösung sichtbar ist. Bei Anwendung von Kupfersulfatlösungen mit niedrigerer Konzentration, ist die Blaufärbung kaum zu bemerken.

TITRATION BEI ANWENDUNG VON $Bi(NO_3)_3$ ALS INDIKATOR

In den ersten Versuchen suchten wir eine optimale Menge des Wismutnitrats zu finden, die zur Indikation erforderlich ist. Es wurde auf folgender Weise gearbeitet: Die geprüfte Lösung wurde auf 10 ml aufgefüllt, 1 ml der Salpetersäure hinzugefügt und dann der Einfluss verschiedener Mengen (0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ml) Wismutnitrat verfolgt. Die 1%-ige Wismutnitratlösung wurde mit soviel Salpetersäure angesäuert, bis die Hydrolyse gerade eben verhindert wurde. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II. zusammengestellt.

Bei Versuchen 1–3 wurde 0.5 ml, bei 4–6 1.0 ml, bei 7–9 1.5 ml und bei 10–12 2.0 ml der 1%-igen Wismutnitratlösung hinzugefügt.

Literatur S. 61.

TABELLE II

Versuch Nr	Menge des $CS(NH_2)_2$ in g	Verbrauchte Menge von m/10 $CuSO_4$ in ml	Entspricht $CS(NH_2)_2$ in g	Δ in g	Δ in %
1	0.02450	1.64	0.02998	0.00548	22.37
2	0.02450	1.18	0.02157	0.00293	11.96
3	0.02450	3.74	0.03181	0.00731	29.84
	Durchschnitt	1.72	0.02776	0.00328	13.39
4	0.02450	1.62	0.02961	0.00511	20.86
5	0.02450	1.76	0.03217	0.00767	31.31
6	0.02450	1.72	0.03144	0.00694	28.83
	Durchschnitt	1.70	0.03108	0.00656	26.86
7	0.02450	1.70	0.03108	0.00658	26.86
8	0.02450	1.68	0.03071	0.00621	25.35
9	0.02450	1.90	0.03473	0.01023	41.75
	Durchschnitt	1.76	0.03217	0.00767	31.31
10	0.02450	2.32	0.04241	0.01791	73.10
11	0.02450	1.90	0.03473	0.01023	41.75
12	0.02450	2.14	0.03912	0.01462	59.67
	Durchschnitt	2.12	0.03875	0.01428	58.16

Die der Theorie am nächsten stehenden Ergebnisse erhielten wir durch Zugabe von 0.5 ml Lösung. Nach weiteren Zugaben steigen die Resultate. Da im ersten Falle (0.5 ml) der Farbumschlag sehr undeutlich und ungenau ist, was ein negativer Fehler beweist, betrachtete ich eine Menge von 1.0 ml der Lösung als die günstigste. Höhere Ergebnisse der Versuche werden durch Übertitrieren verursacht. Die Zersetzung der Komplexverbindungen von Wismutnitrat mit Thioharnstoff verläuft bei normaler Temperatur nicht so rasch und verursacht darum höhere Resultate bei der Titration. Die Titrationen wurden bei der Zimmertemperatur durchgeführt.

EINFLUSS DER SALPETERSÄURE AUF DIE BESTIMMUNG

In diesen Versuchen wurde der Einfluss der verschiedenen Salpetersäuremengen verfolgt. Die Salpetersäure hatte dieselbe Konzentration wie in den vorherigen Versuchen. Es wurden 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ml der Säure zugesetzt. Die Resultate sind in der Tabelle III zusammengestellt. Weitere Erhöhung der Salpetersäuremenge hatte grosse Schwankungen der Resultate zur Folge, was wahrscheinlich durch die Zersetzung eines Teiles von Thioharnstoff verursacht wurde.

Die Titrationen wurden in allen Fällen unmittelbar nach der Säurezugabe durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass durch die Erhöhung der Salpetersäurekonzentration bis zu 2.0 ml die Resultate sich mehr den theoretischen Werten nähern.

Literatur S. 61.

TABELLE III

Versuch Nr	Menge des $CS(NH_2)_2$ in g	Verbrauchte Menge von M/10 $CuSO_4$ in ml	Entspricht $CS(NH_2)_2$ in g	Δ in g	Δ in %
1	0.02450	1.70	0.03108	0.00558	26.86
2	0.02450	1.96	0.03583	0.01133	46.24
3	0.02450	1.64	0.02998	0.00548	22.37
	Durchschnitt	1.76	0.03217	0.00767	31.31
4	0.02450	1.70	0.03108	0.00658	26.86
5	0.02450	1.56	0.02852	0.00402	16.41
6	0.02450	1.52	0.02778	0.00328	13.34
	Durchschnitt	1.60	0.02925	0.00475	19.39
7	0.02450	1.78	0.03254	0.00804	32.82
8	0.02450	1.66	0.03034	0.00584	23.84
9	0.02450	1.16	0.02120	0.00330	13.47
	Durchschnitt	1.54	0.02815	0.00365	14.90
10	0.02450	1.50	0.02742	0.00292	11.92
11	0.02450	1.60	0.02925	0.00475	19.39
12	0.02450	1.28	0.02340	0.00110	4.49
	Durchschnitt	1.46	0.02669	0.00219	8.94

EINFLUSS DES VOLUMENS DER ZU PRÜFENDEN LÖSUNG AUF DIE BESTIMMUNG

Weiter wurde der Einfluss des Volumens der zu prüfenden Lösung verfolgt. Gleiche Mengen von Thioharnstoff wurden in verschiedenen Wasservolumen titriert. Ergebnisse siehe Tabelle IV.

Bei Versuchen 1–3 wurde Thioharnstoff in 5 ml, bei 4–6 in 10 ml, bei 7–9 in 15 ml und bei 10–12 in 20 ml Wasser gelöst.

Die besten Resultate wurden bei der grössten Konzentration erzielt, d.h. beim kleinsten Volumen, wo die Resultate mit Durchschnittsfehlern von 4.45% belastet sind. Bei weiteren analogen Versuchen sind die Resultate sehr verschieden.

EINFLUSS DER ERHÖHTEN TEMPERATUR AUF DIE BESTIMMUNG

Die Titrationen haben wir bei folgenden Temperaturen durchgeführt: 20° C, 30° C, 40° C, 50° C und 60° C. Bei der Erhitzung auf höhere Temperaturen als 60° C, begann sich die Flüssigkeit durch Stickstoffoxyde zu färben und der Thioharnstoff sich zu zersetzen.

Die gleichmässigsten Resultate wurden bei der Erhitzung auf 30° C erzielt. Das wurde wahrscheinlich durch die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Wismut-Thioharnstoffkomplex und Kupfersulfat verursacht. Bei höherer Erhitzung sinken die Resultate (wahrscheinlich wirkt hier die Oxydation des Thioharnstoffs durch Salpetersäure mit).

Literatur S. 61.

TABELLE IV

Versuch Nr	Menge des $CS(NH_2)_2$ in g	Verbrauchte Menge von m/10 $CuSO_4$ in ml	Entspricht $CS(NH_2)_2$ in g	Δ in g	Δ in %
1	0.02450	1.36	0.02486	0.00036	1.47
2	0.02450	1.44	0.02632	0.00182	7.43
3	0.02450	1.40	0.02559	0.00109	4.45
	Durchschnitt	1.40	0.02559	0.00109	4.45
4	0.02450	1.38	0.02523	0.00073	2.98
5	0.02450	1.10	0.02011	0.00439	17.92
6	0.02450	1.76	0.03217	0.00767	31.31
	Durchschnitt	1.42	0.02596	0.00156	5.95
7	0.02450	1.78	0.03254	0.00804	32.82
8	0.02450	1.54	0.02815	0.00365	14.90
9	0.02450	1.64	0.02998	0.00548	22.37
	Durchschnitt	1.66	0.03034	0.00584	23.84
10	0.02450	1.32	0.02413	0.00037	1.51
11	0.02450	1.08	0.01974	0.00476	19.43
12	0.02450	1.56	0.02852	0.00402	16.41
	Durchschnitt	1.32	0.02413	0.00037	1.51

TABELLE V

Versuch Nr	Menge des $CS(NH_2)_2$ in g	Verbrauchte Menge von m/10 $CuSO_4$ in ml	Entspricht $CS(NH_2)_2$ in g	Δ in g	Δ in %
1	0.02450	1.20	0.02194	— 0.00256	— 10.45
2	0.02450	1.34	0.02449	— 0.00001	— 0.04
3	0.02450	1.46	0.02669	+ 0.00219	+ 8.94
	Durchschnitt	1.34	0.02449	— 0.00001	— 0.04
4	0.02450	1.31	0.02396	— 0.00055	— 2.28
5	0.02450	1.32	0.02428	— 0.00022	— 0.91
6	0.02450	1.31	0.02396	— 0.00055	— 2.28
	Durchschnitt	1.31	0.02396	— 0.00055	— 2.28
7	0.02450	1.20	0.02194	— 0.00216	— 8.96
8	0.02450	1.18	0.02157	— 0.00253	— 10.50
9	0.02450	1.50	0.02742	+ 0.00332	+ 13.77
	Durchschnitt	1.30	0.02376	— 0.00034	— 1.41
10	0.02450	1.18	0.02157	— 0.00253	— 10.50
11	0.02450	1.10	0.02011	— 0.00399	— 16.56
12	0.02450	1.14	0.02084	— 0.00326	— 13.53
	Durchschnitt	1.14	0.02084	— 0.00326	— 13.53
13	0.02450	1.06	0.01938	— 0.00472	— 19.58
14	0.02450	0.92	0.01682	— 0.00728	— 30.21
15	0.02450	1.26	0.02303	— 0.00107	— 4.44
	Durchschnitt	1.08	0.01974	— 0.00436	— 18.09

Literatur S. 61.

In der Tabelle VI sind bei den optimalen Versuchsbedingungen gewonnene Resultate zusammengestellt. Die Ergebnisse sind von relativ kleinen Fehlern begleitet.

TABELLE VI

Versuch Nr	Menge des $CS(NH_2)_2$ in g	Verbrauchte Menge von m/10 $CuSO_4$ in ml	Entspricht $CS(NH_2)_2$ in g	Δ in g	Δ in %
1	0.02450	1.32	0.02413	0.00003	0.12
2	0.02450	1.34	0.02449	0.00039	1.61
	Durchschnitt	1.33	0.02431	0.00021	0.87
3	0.04820	2.66	0.04862	0.00042	0.82
4	0.04820	2.64	0.04826	0.00006	0.12
	Durchschnitt	2.65	0.04844	0.00024	0.44
5	0.07230	3.96	0.07239	0.00009	0.12
6	0.07230	3.98	0.07275	0.00045	0.62
	Durchschnitt	3.97	0.07257	0.00027	0.37
7	0.09640	5.27	0.09633	— 0.00007	— 0.07
8	0.09640	5.29	0.09701	0.00061	0.63
	Durchschnitt	5.28	0.09651	0.00011	0.11
9	0.12050	6.56	0.11991	— 0.00059	— 0.09
10	0.12050	6.60	0.12065	0.00015	0.12
	Durchschnitt	6.58	0.12028	— 0.00012	— 0.09
11	0.14460	7.87	0.14286	— 0.00074	— 0.51
12	0.14460	7.92	0.14477	0.00017	0.17
	Durchschnitt	7.92	0.14412	— 0.00048	— 0.33

EINFLUSS VON HARNSTOFF, AMMONIUMSULFAT UND ESSIGSÄURE AUF DIE BESTIMMUNG

In den Endversuchen wurde festgestellt, dass Harnstoff, Ammoniumsulfat und Essigsäure die Resultate überhaupt nicht beeinflussen.

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Thioharnstoffbestimmung wird eine neue Methode vorgeschlagen. Sie beruht auf der Titration des Thioharnstoffs durch Kupfersulfat. Die Titration führt man in saurem Milieu bei erhöhter Temperatur durch. Als Indikator wendet man Wismutnitrat an. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Harnstoff, Ammoniumsulfat und Essigsäure kann man mit dieser Methode gute Resultate erzielen. Die theoretischen Grundlagen dieser Methode wurden besprochen.

SUMMARY

A new method is proposed for the quantitative determination of thiourea. The titration is carried out hot in an acid medium. As indicator bismuth nitrate is used. Satisfactory results are obtained in the presence of urea, ammonium sulphate and acetic acid. The theoretical basis of the method is discussed.

Literatur S. 61.

RÉSUMÉ

Une nouvelle méthode est proposée pour la détermination quantitative de la thiourée. Elle est basée sur la titration de celle-ci par le sulfate de cuivre. Le dosage est effectué en milieu acide, à une certaine température. On utilise le nitrate de bismuth comme indicateur. En présence simultanée d'urée, de sulfate d'ammonium et d'acide acétique, on peut arriver à de bons résultats. L'auteur fait un exposé des bases théoriques de cette méthode.

LITERATUR

[1] G. Klein und E. Farkass, *Oesterr. botan. Z.*, 79 (1930) 107.
[2] K. Ovcarov, *Acad. Sci.*, URSS, 16 (1937) 461.
[3] R. H. Clark, E. L. Fouvier und P. T. Black, *Trans. Roy. Soc.*, Canada (3) 26, Sect. III (1931) 99; R. H. Clark und R. M. Archibald, *Trans. Roy. Soc.*, Canada (3) 28, Sect. III (1934) 107; B. Chaix und Cl. Fromageot, *Enzymologia* 1 (1937) 321; G. Toenier, *J. Biol. Chem.*, 120 (1937) 297, usw.
[4] Z. Brada, *Ch. Obzor.*, 21 (1946) 31.
[5] K. Tauböck und A. Winterstein, *Amide*, S. 212, *Hdb. d. Pflanzenanal.*, IV/I, Wien 1933.
[6] Cuthill und Atkins, *Chem. und Ind.*, I 5T (1937).
[7] Snethalage, *Rec. trav. chim.*, 55 (1936) 712.
[8] Willar and Young, *J. Am. Chem. Soc.*, 50 (1928) 1322; Landa and Soukenik, *Chem. listy*, 37 (1943) 286; Werner, *J. Chem. Soc.*, 83 (1903) 1; F. Schmidt, *Arch. Pharm.*, 256 (1918) 308; Maly, *Monatsh.*, 11 (1890) 277; Werner, *J. Chem. Soc.*, 115 (1919) 1168; St. Skramovsky, *Cas. ces. lek.*, 21 (1941) 1: Szetellédy und W. Madis, *Z. anal. Chem.*, 114 (1938) 253; Volhard, *Ber.*, 7 (1874) 102; J. Mayer, *Diss.*, Berlin 1905.
[9] Rathke, *Ber.*, 17 (1884) 247.
[10] Rosenheim und Löwenstamm, *Z. anorg. Chem.*, 34 (1903) 62; Rosenheim und V. J. Mayer, *Z. anorg. Chem.*, 49 (1906) 28.
[11] V. Kohlschütter, *Ber.*, 36 (1903) 1151; Kohlschütter und Brittlebank, *Lieb. Ann.*, 349 (1906) 232.
[12] K. Hofmann und K. Gonder, *Ber.*, 37 (1904) 242.
[13] Dubsky und Trtilek, *Chem. Obzor*, 8 (1933) 1.
J. V. Dubsky, A. Okac und B. Okac, *Z. anorg. Chem.*, 216 (1934) 392.
J. V. Dubsky, A. Okac und J. Trtilek, *Mikrochemie*, 17 (1935) 332.
[14] A. Jilek, *Chem. listy*, 14 (1920) 165.
[15] G. Walter, *Ber.*, 64 (1931) 1087.

Eingegangen den 11. Mai 1948

EIN EINFACHES VERFAHREN ZUM BESTIMMEN VON HYDROSULFIT

von

F. L. HAHN

Chemisches Laboratorium der „Madreyfus", S.A., Mexico

Das im folgenden beschriebene Verfahren bietet insofern nichts grundsätzlich Neues, als es auf der bekannten Tatsache beruht, dass die Sulfoxylat-Komponente des Hydrosulfits dreiwertiges Eisen glatt zu zweiwertigem reduziert, während schweflige Säure in der Kälte nicht reagiert (oder zum mindesten so langsam, dass während der Titration keine messbare Einwirkung stattfindet); neu aber scheint mir die Beobachtung, dass die beiden wahlweise zur Endpunktserkennung empfohlenen Indikatoren, Rhodanat oder Ferrocyanid, vorteilhaft im Gemisch angewandt werden, weil damit sowohl die Annäherung an den Endpunkt gut beobachtbar wird als auch ein sehr scharfer Umschlag auftritt. Neu ist wohl auch die Anpassung des Verfahrens an Typen von Laboratoriumswaagen, die erst in den letzten Jahren weitere Verbreitung gefunden haben; die Möglichkeit, Mengen von einigen Gramm auf einer einfachen Tellerwaage (Torsionswaage) in wenigen Sekunden mit einem Höchstfehler von 5 oder 10 mg zu wägen, kann die Ausführungsform technischer Analysenverfahren grundlegend verändern.

Wir wägen in der Arbeitsweise, die sich nunmehr seit langem gut bewährt hat, 2.5 g Hydrosulfit ein und verwenden eine „neutrale", d.h. aus dem käuflichen Salz ohne Säurezusatz hergestellte Eisenchlorid-Lösung von der 1 ml 50 mg $Na_4S_2O_4$ entspricht. (Sie ist 0.5742 molar; über ihre Bereitung und Einstellung siehe die folgende Mitteilung). Unter diesen Bedingungen ergeben die verbrauchten Milliliter Masslösung mit zwei multipliziert unmittelbar den Prozentgehalt des analysierten Produktes.

Als Indikator dient eine Lösung, die etwa 10 g Kalium- oder Ammoniumrhodanat und 2 g Kalium- oder Natriumferrocyanid im Liter enthält.

In einem Erlenmeyer von 300 ml wird soviel Eisenlösung vorgelegt, wie dem erwarteten Mindestgehalt des zu analysierenden Produktes entspricht (also bei einem sicher über 90%-igen Material 45 ml); hierzu gibt man 5 ml Indikatorlösung, beides ohne den Kolbenhals zu befeuchten. Die 2.5 g Hydrosulfit werden auf einem glatten Papier, am besten schwarzem Glanzpapier gewogen und in die Eisenlösung eingeschüttet; darauf wird leicht umgeschwenkt. Nach ganz kurzer Zeit verschwindet die dunkel braunrote Farbe der Lösung; nun wird *rasch* mit der Eisenlösung auf Umschlag titriert; dabei sind folgende Farberscheinungen zu beobachten. An der Einfallstelle des Reagens erscheint die Rotfärbung des Ferrirhodanids, die sich in der beim Titrieren geschwenkten Lösung fahnenförmig ausbreitet und verliert, und diese Farbfahne wird erkennbar kräftiger und breiter, je mehr man sich dem Endpunkt nähert; nach dem Umschlag ist die Lösung hellblau bei geringstem Eisenüberschuss, dunkelblau bei etwas grösserem und braunrot, wenn kräftig übertitriert wurde. Es ist also leicht, nach dieser ersten Bestimmung, die einen Näherungswert liefert, bei der zweiten Titration die Menge Eisen vorzulegen, die nur ganz wenig unter der zu verbrauchenden Menge bleibt; auf diese Weise wird bei der zweiten Bestimmung und zunehmend bei etwaigen weiteren der Fehler ausgeschaltet, der bei der ersten noch durch Luftoxydation des gelösten Hydrosulfits entstehen kann. War die Lösung nach der ersten Bestimmung hellblau, so legt man die hier verbrauchte Eisenmenge in der zweiten vor (es ist nicht übertitriert worden, wohl aber etwas Hydrosulfit durch Luft oxydiert worden, also muss etwas mehr Eisen verbraucht werden); war die Lösung dunkelblau, so legt man etwa 0.5 bis 1 ml weniger vor, und war sie braunrot, was bei einiger Übung selbst bei sehr schnellem Titrieren kaum vorkommt, so zieht man 1 bis 2 ml ab. Man wird jetzt bei der zweiten Bestimmung nur noch 0.5 bis 1 ml Eisen für die Endtitration brauchen, es war dann also, nachdem das Hydrosulfit mit dem vorgelegten Eisen reagiert hat, nur 1 bis 2% des zu bestimmenden Materials als Hydrosulfit in Lösung, und wenn von diesem ein kleiner Teil während der Endtitration mit Luftsauerstoff statt mit der Eisenlösung reagieren sollte, so ist das natürlich, auf die Gesamtmenge gerechnet, bedeutungslos. Man kann also bei allen folgenden Bestimmungen mit Ruhe auf den genauen Umschlag titrieren, hellblau; es ist dabei zu beachten, dass bei der hohen Konzentration der Reagenslösung ein einzelner Tropfen Überschuss schon eine recht starke Bläuung hervorruft, also ein etwas dunklerer Farbton am Umschlag noch durchaus nicht ein merkliches Übertitrieren bedeutet. Wie genau das Verfahren arbeitet und dass ein beträchtliches Streuen der Einzelwerte stets auf tatsächlicher Ungleichförmigkeit des analysierten Materials, nicht aber auf Versuchsfehlern beruht, geht aus folgenden Beobachtungen hervor. Beim analysieren von Hydrosulfitproben, die verschiedenen Behältern einer Sendung entnommen wurden, fand man Einzelwerte von 90 bis 93%. Nun wurde durch inniges Verrühren gleicher Gewichtsmengen eine Durchschnittsprobe hergestellt und diese erneut analysiert; dabei wurden folgende Werte erhalten (typische Versuchsniederschrift):

VERSUCH	VORGELEGT	AUSTITRIERT	UMSCHLAG
1.	44 ml	45.30 ml	dunkelblau
2.	45 ,,	45.50 ,,	dunkel
3.	45 ,,	45.35 ,,	mittel
4.	45 ,,	45.30 ,,	hell
5.	45 ,,	45.45 ,,	dunkel

Mittelwert: 45.38 ml = 90.76%

Wollte man bei den Versuchen 2 und 5 je einen Tropfen Reagens, gleich 0.04 ml, für vermutliches Übertitrieren abziehen (bei 1 darf man es nicht wegen der Kompensation durch den Luftfehler; siehe oben), so würde das den Mittelwert nur auf 45.364 ml = 90.73% herabdrücken; mit 90.75 ± 0.05% ist daher sicher keine zu hohe Messgenauigkeit beansprucht. Bei technischen Analysen genügt selbstverständlich der Näherungsversuch 1 und *eine* weitere Bestimmung, 2. wir würden hier 90.8% erhalten. Eine ähnliche Analysen-Sicherheit konnte bisher nur mit unendlich viel umständlicheren Verfahren erhalten werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Titriert man Hydrosulfit mit einer neutralen Eisen(III)chlorid-Lösung, und verwendet man ein Gemisch von Rhodanat und Ferrocyanid als Indikator, so wird die Annäherung an den Endpunkt durch das stärkere Ausbreiten der Eisenrhodanat-Farbe an der Einfallstelle erkenntlich. Im Endpunkt dagegen schlägt die Lösung scharf nach blau um; man kann daher sehr rasch titrieren und ein leichtes Übertitrieren gut abschätzen. Der erste Versuch gibt das Mass für die in weiteren Titrationen vorzulegenden Eisenmengen, in die das feste Hydrosulfit eingeschüttet wird; da nun zur Endtitration nur ganz wenig Hydrosulfit in Lösung bleibt, wird der Luftfehler völlig ausgeschaltet. Man erreicht ohne Schutzgas oder Rücktitration Fehler, die unter 0.1 % bleiben.

SUMMARY

When titrating hydrosulphite with a neutral solution of ferric chloride, using a mixture of thiocyanate and ferrocyanide as indicator, a deep red coloration of ferric thiocyanate is observed near the end-point of the titration. At the final end-point the solution rapidly turns blue. By this means it is possible to titrate very rapidly and a slight excess of titrant is easily estimated. A preliminary titration gives the approximate quantity of iron to add in the final solution to which the solid hydrosulphite is to be added; as in the final titration there remain only minimal quantities of hydrosulphite, the error due to aerial oxidation is thus completely eliminated. Without the protection of an inert gas and without back-titration it is possible to obtain results with an error less than 0.1 %.

RÉSUMÉ

En titrant l'hydrosulfite avec une solution neutre de chlorure de fer (III) et en utilisant un mélange de thiocyanate et de ferrocyanure comme indicateur, on observe au voisinage du point final de la titration une vive coloration rouge de thiocyanate de fer (III). Par contre, au point final, la solution vire rapidement au bleu. On peut ainsi titrer très rapidement et un léger excès est facilement estimé.

Le premier essai donne la quantité approximative de fer à ajouter dans la solution ultérieure où l'on introduira l'hydrosulfite solide; comme dans la titration finale il ne reste que des quantités minimes d'hydrosulfite, on élimine ainsi parfaitement l'erreur due à l'air. Sans gaz protecteur et sans titration en retour, les erreurs sont inférieures à 0.1 %.

Eingegangen, den 5. Mai 1948

DIE JODOMETRISCHE BESTIMMUNG VON EISEN UND KUPFER

von

F. L. HAHN
Chemisches Laboratorium der „Madreyfus", S.A., Mexico

Die an analytische Verfahren zu stellenden Anforderungen können je nach der Menge der auszuführenden Analysen ausserordentlich verschieden sein: man wird mit teuren Reagentien (Kaliumjodid) geizen, wenn tausende von Analysen durchzuführen sind, wie z.B. in der Zuckerkampagne oder Eisen- oder Kupferbestimmungen im Metall- oder Erzlaboratorium; hier wird die Ersparnis von einigen Gramm KI bei jeder Analyse merklich ins Gewicht fallen, und es wird anderseits garnichts ausmachen, wenn zur Durchführung dieser Serienbestimmungen besondere Reagentien, Apparate oder eine besondere Eingewöhnung und Erfahrung des Ausführenden erforderlich sind. Genau umgekehrt liegt der Fall, wenn eine bestimmte Analyse nur alle paar Monate einmal auszuführen ist; dann ist es nur wesentlich, dass sie mit den ohnehin vorhandenen Reagentien und ohne besonderes Einarbeiten durchgeführt werden kann; die Kosten des Reagensverbrauches werden demgegenüber zurücktreten.

In dieser Lage befindet sich ein textilchemisches Laboratorium, in dem von Zeit zu Zeit die zum Titrieren von Hydrosulfit benötigte Ferrichloridlösung bereitet und eingestellt werden muss (siehe die vorangehende Mitteilung); ob hierbei ein oder fünf Gramm Kaliumjodid für die Einzelbestimmung verwendet werden, ist völlig bedeutungslos, wenn sie nur einfach durchzuführen ist und sichere Ergebnisse liefert; ich habe, um dies zu erreichen, auf Versuche zurückgegriffen, deren eigenartiger Verlauf nach 25 Jahren noch nicht völlig geklärt ist.

Von dem Gedanken ausgehend, dass die Reaktion zwischen Kupfer(2)salz und Kaliumjodid wesentlich rascher verläuft als die entsprechende zwischen Eisen(3)-salz und Jodid und dass anderseits Kupfer(1)salz sich mit Eisen(3)salzen unter Bildung von Kupfer(2)- und Eisen(2)salz ins Gleichgewicht setzt, hatte ich durch H. Windisch die jodometrische Bestimmung von Ferrisalz mit Kupfer(1)jodid als Reaktionsbeschleuniger prüfen lassen[1], und wir hatten gefunden, dass man mittels dieses Kunstgriffes dreiwertiges Eisen so einfach titrieren kann wie etwa Jodat. Während kurz nach der Veröffentlichung einige Kollegen genau die gleichen, restlos befriedigenden Ergebnisse hatten (private Mitteilungen), folgten später gegenteilige Beobachtungen, und keiner von uns hat später die Bestimmung je wieder so rasch und ohne jede besondere Vorsicht durchführen können.

Literatur S. 68.

Eine von Rosenmund[2] angegebene „Verbesserung" ist durchaus nicht als solche anzusprechen; sie führt zu wiederholtem „Nachbläuen" der Lösung und nur über eine willkürliche und natürliche unzuverlässige Zeitgrenze zu „richtigen" Werten. Rupp hat gefunden, dass die Reaktion genau so verläuft, wie wir sie geschildert hatten, wenn man die verwendete Thiosulfatlösung mit Wasser bereitet, das aus Glasgefässen destilliert wurde, und dass Kupferspuren im Wasser der Thiosulfatlösung besonders schädlich sind[3]; eine wertvolle Beobachtung, die gut in den Rahmen dessen passt, was wir über die Haltbarkeit von Thiosulfatlösungen wissen[4]; aber sie passt schlecht zu der Verwendung von Kupfer als Katalysator in der Titration, noch dazu, dass unsere damaligen Lösungen mit destilliertem Wasser bereitet waren, das dem metallenen Destillierapparat des Instituts entstammte. Kurz, es muss immer noch bei unsern ersten Versuchen „ein für das Gelingen wesentlicher Umstand zufällig immer eingehalten worden sein und sich gerade dadurch der Beobachtung entzogen haben." Eine weitere Arbeit hat dann zwar zu einer einigermassen befriedigenden Arbeitsweise, aber doch nicht zu den ersten gleichen Ergebnissen und nicht zur Auffindung dieses rätselhaften Faktors geführt[5].

Ich habe jetzt die damals als günstig erkannten Bedingungen, grossen Jodidüberschuss und hohe Konzentration, noch so übersteigert, dass zumindest im Anfang das gebildete Kupfer(I)jodid sich nicht ausscheidet sondern als Komplex gelöst bleibt, und dann kann man unmittelbar nach dem Mischen der Lösungen das dem Eisen entsprechende freie Jod in einem Zug mit Thiosulfat titrieren; jede Wartezeit fällt weg und es tritt niemals eine Nachreaktion ein, die zu einer abermaligen Jodausscheidung führte.

Ich habe erneut feststellen können, dass — entgegen älteren Angaben — jedes Ansäuern der Lösung völlig unnötig und somit schädlich ist, denn es fördert, wie bekannt, die Luftoxydation des Jodids. Dass man Säureüberschüsse durch Eindampfen der sowohl Ammoniumchlorid als auch Ammoniumnitrat enthaltenden Lösung entfernen kann (Wasserbad), wobei zugleich die erwünschte hohe Konzentration erreicht wird, ist schon früher angegeben worden (Anm. 6). Als besonders bequem und nützlich hat sich das Verfahren bei der Einstellung der obenerwähnten Ferrichloridlösung erwiesen.

Käufliches kristallisiertes Ferrichlorid ($FeCl_3.6H_2O$) wird in etwa der gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst. Von dieser *Stammlösung*, die man zweckmässig in grösseren Mengen ansetzt, werden etwa 30 g genau gewogen und zu 100 ml aufgefüllt; in dieser *Probelösung* wird der Eisengehalt wie folgt ermittelt.

In einen Erlenmeyer von 100–200 ml gibt man etwa 5 g grob zerriebenes Kaliumjodid und fügt ungefähr 20 mg kristallisiertes Kupfersulfat, in wenig Wasser gelöst, hinzu; das freiwerdende Jod titriert man ohne jeden Indikator mit N/10-Thiosulfat bis zum Verschwinden der Gelbfärbung. Der Umschlag ist auf weniger als einen Tropfen scharf und mühelos erkennbar; Verbrauch etwa 1 ml (bei 20 mg 0.8 ml). Es ist nun natürlich noch KI ungelöst, aber es ist keine Ausscheidung von Kupfer(I)jodid vorhanden. Man gibt nun 5 ml der Probelösung zu und titriert, wiederum sofort und ohne Indikatorzusatz, das freiwerdende Jod; der Umschlag tritt deutlich erkennbar mit einem Tropfen Thiosulfat von gelb nach völlig farblos ein und, wenn sich gegen Ende der Titration etwas Kupfer(I)jodid als feine, rein weisse Trübung ausscheidet, so stört das seine Erkennung in keiner Weise. Auch bei langem Stehen tritt nie ein „Nachgilben" der Lösung auf (das „Nachbläuen" austitrierter Lösungen gehört bekanntlich zu den unangenehmsten Störungen in der Jodometrie). Nach dem bei dieser Probetitration beobachteten Verbrauch, etwa 25 bis 30 ml, errechnet man, wieviel Gramm Stammlösung man zum Liter verdünnen muss, um eine *Gebrauchslösung* von der gewünschten Konzentration zu bereiten (5 ml = 28.71 ml N/10, für den in der vorangehenden Mitteilung angegebenen Zweck); man vermerkt diesen Wert für künftige Fälle. Stammlösung und Gebrauchslösung sind titerbeständig.

Auch für die jodometrische Kupferbestimmung lässt sich das angegebene Prinzip in manchen Fällen mit Vorteil verwenden; soll z.B. die zur Bereitung von Fehlingscher Lösung dienende Kupfersulfatlösung auf den vorgeschriebenen Gehalt geprüft werden, so lässt man 5 oder 10 ml zu *mindestens* 5 g festem Kaliumjodid fliessen, ohne irgendwie anzusäuern oder zu verdünnen; das sich bildende Kupfer(I)jodid bleibt im Anfang gelöst und scheidet sich im Laufe der Titration (Verbrauch: 28.39 ml N/10 Thiosulfat für 10 ml Fehling) als reinweisse Trübung aus; der Umschlag ist viel leichter zu erkennen als über dem, bei dem üblichen Verfahren, stets merklich fleischfarbenen Niederschlag.

Ich betone nochmals: Für Serieanalysen wird man Methoden vorziehen, die zwar etwas delikater in der Ausführung sind aber weniger Jodkalium verbrauchen; ist nur ab und an eine derartige Bestimmung auszuführen, so hat die hier angegebene Arbeitsweise so grosse Vorzüge, dass der Nachteil des erhöhten Verbrauches an Jodkalium nicht ins Gewicht fällt.

ZUSAMMENFASSUNG

Wo nur gelegentlich Titrationen auszuführen sind, also die Kosten des Reagensverbrauches nicht ins Gewicht fallen, empfiehlt es sich, für eine Bestimmungvon 2–3 mval Cu (Verbrauch: 20–30 ml n/10 Thiosulfat) volle 5 g festes Kaliumjodid anzuwenden; das Kupfer(I)jodid bleibt dann im Anfang komplex gelöst und scheidet sich später als leichte, rein weisse Trübung ab. Der Endpunkt ist viel schärfer erkennbar als über der sonst entstehenden, groben und fleischfarbenen Fällung. Setzt man zu einer kleinen Menge in dieser Weise bereiteten Kaliumkupfer(I)jodid-Katalysators eine konzentrierte, neutrale Eisen(III)chlorid-Lösung, so kann die äquivalente Menge Jod ohne jede Wartezeit scharf titriert werden. Das Verfahren bedeutet eine wesentliche Zeitersparnis und erhöhte Sicherheit in der Bestimmung von Kupfer oder Eisen.

SUMMARY

In cases where many titrations have not to be carried out or where the cost of the reagents may be ignored, it is proposed to employ, for a single determination of 2-3 mval Cu (equivalent to 20–30 ml N/10 thiosulphate), 5 g of solid potassium iodide; the cuprous iodide

Literatur S. 68.

remains at first in solution as a complex and finally produces a slight white precipitate. The end-point of the titration is clearer than in the usual method. If a neutral concentrated solution of ferric chloride is added to a small amount of the catalyst, potassium cuprous iodide, prepared as above, it is possible to titrate immediately and accurately the equivalent quantity of iodine which is released.

By this procedure a considerable economy of time and increased precision of the titration of copper and iron may be realized.

RÉSUMÉ

Dans le cas où les titrations ne sont pas fréquentes et où le coût des réactifs n'intervient pas, nous proposons d'utiliser, pour une détermination, (20–30 ml de thiosulfate de sodium n/10), 5 g d'iodure de potassium solide; l'iodure de cuivre (I) reste d'abord en solution sous forme de complexe et donne ensuite un précipité léger et blanc. Le point final de la titration est plus net que lors de la précipitation habituelle. Si on ajoute à une petite quantité du catalyseur, iodocuprite (I) de potassium, préparé de cette façon, une solution concentrée et neutre de chlorure de fer (III), on peut titrer immédiatement, très exactement la quantité équivalente d'iode.

Par ce procédé, on réalise une économie de temps considérable et une augmentation de la précision du titrage du cuivre et du fer.

LITERATUR

[1] F. L. HAHN UND H. WINDISCH, *Ber.*, 56 (1923) 598.
[2] K. W. ROSENMUND UND G. WEILER, *Apoth. Ztg.*, 39 (1924) 392.
[3] E. RUPP, *ibid.*, S. 422; Referate: *Z. anal. Chem.*, 69 (1926) 71.
[4] F. L. HAHN UND H. CLOS, *Z. anal. Chem.*, 79 (1929) 11.
[5] F. L. HAHN UND H. CLOS, *ibid.*, S. 26.

Eingegangen den 5. Mai 1948

ARGENTOMETRIC TITRATIONS OF THIOCYANATE IONS USING ADSORPTION INDICATORS

by

R. C. MEHROTRA
Chemical Laboratories, The University of Allahabad, Allahabad (India)

Following the discovery of FAJANS[1], a number of adsorption indicators have been described for the argentometric titrations of thiocyanate and halide ions. However, although a number of adsorption indicators have been extensively studied for the other halide ions, the knowledge of the applicability of adsorption indicators to the thiocyanate ions is limited as is evident from the following description by FAJANS[2] in 1938, "The adsorbability of thiocyanate ion is close to that of the bromide; consequently thiocyanate ions can be titrated with fluorescein as well as eosin. The applicability of the other dyes to the titrations of thiocyanate ions has not been studied as yet."

Besides fluorescein and eosin, the applicability of which has been investigated by FAJANS AND WOLFF[3], FAJANS AND VAN BERK[4], and KOLTHOFF[5], a number of recent communications from these laboratories have described the applicability of succinyl fluorescein[6], of resorcinol quinolein and cinchomeronein[7], and their bromo-derivatives[8], and of congo red[9] to the volumetric estimation of the thiocyanate ions. The present communication describes the applicability of three new indicators, *viz.*, bromothymolblue, bromocresolpurple, and bromophenolblue to these titrations and compares their applicability with the most widely used indicator fluorescein.

MATERIALS

Potassium thiocyanate and silver nitrate were taken of B.D.H.A.R. quality. The dyes bromothymolblue, bromocresol purple, and bromophenolblue were KAHLBAUM preparations, supplied for use as acid alkali indicators.

EXPERIMENTAL

Bromothymoblue as adsorption indicator: Bromothymolblue (Dibromothymolsulphonphthalein) has been previously employed as acid alkali indicator and depicts a colour change from yellow to blue in the pH range of 6 to 7.6. A 0.1 % solution of the dye in alcohol is prepared. When two drops of this indicator solution is added to say 10 ml of about N/10 potassium thiocyanate and silver nitrate solution (about N/10) is run in, each drop of the silver nitrate produces a blue colour at the spot where it comes in contact with the suspension.

The coagulation of the silver thiocyanate begins quite early, but the precipitate and supernatant suspension remain quite colourless so long as thiocyanate ions are in excess in the supernatant suspension. At the equivalent point just half a drop of the silver nitrate solution turns the precipitate blue. The end point is very sharp and quite reversible. However, as with fluorescein, the titration is possible at pH 7. and the end point is not well defined when the solutions have a dilution of about N/100.

Volume & Conc. of KCNS solution	Indicator	Volume & Conc. of $AgNO_3$ solution	Transition of colour	Remarks
10 ml of N/10 KCNS	Fluorescein	9.98 ml of N/10 $AgNO_3$	Yellow susp. → Pink ppt	The end point is very sharp. However, the end point becomes indistinct at dilutions of N/100. The titration is not possible at a pH lower than 7.
10 ml of N/10 KCNS	Bromothymolblue	9.98 ml of N/10 $AgNO_3$	Colourless ppt → Blue ppt	Same as in the case of fluorescein.
10 ml of N/10 KCNS	Bromocresolpurple	9.99 ml of N/10 $AgNO_3$	Light Violet ppt → Bluish green ppt	Very very sharp end point. Coagulation begins quite early, but the ppt remains colourless before the end point. The end points not very sharp at pH lower than 7.
10 ml of N/100 KCNS	Bromothymolblue	10.01 ml of N/100 $AgNO_3$	Purple susp. → Bluish green ppt	End point is sharp.
10 ml of N/10 KCNS	Bromophenolblue	10.00 ml of N/10 $AgNO_3$	Violet susp. → Bluish green ppt	End point is very very sharp and quite reversible.
10 ml of N/10 KCNS + 4 to 10 ml of N/10 HAc	Bromophenolblue	9.99 ml of N/10 $AgNO_3$	White ppt → Blue ppt	Very very sharp end point. Titrations are possible and exact upto a pH as low as 2 to 3.
10 ml of N/250 KCNS	Bromophenol blue	10.02 ml of N/250 $AgNO_3$	Violet susp. → Green susp.	End point sharp.

Bromocresolpurple as adsorption indicator: Bromocresolpurple (Dibromo-o-cresolsulphonphthalein) has been used as indicator in acid alkali titration and exhibits a colour change of yellow to purple at pH range of 5.2 to 6.8. A 0.1 % alcoholic solution of the indicator is prepared and two drops are used for every 10 ml of potassium thiocyanate solution. When the dilution of the titrating solution is about N/10, the coagulation of silver thiocyanate begins quite early, but the precipitate remains colourless and the supernatant suspension violet so long as thiocyanate ions are present in excess. At the equivalent point, the supernatant suspension becomes colourless with a simultaneous development of bluish green colour on the particles of the coagulated precipitate. The end point is very sharp, sharper than in the case of bromothymolblue. When the titrating solutions have a strength of about N/100, no coagulation of the precipitate occurs, unlike the more concentrated solutions, and a sharp colour

References p. 72.

change (purple to green) is observed in the suspension phase. However, the end point becomes indistinct if the pH of the solution is lower than 7.

Bromophenolblue as adsorption indicator: Bromophenolblue (Tetrabromophenolsulphonphthalein) has been employed as adsorption indicator in the titration of chloride and iodide ions against silver ions by KOLTHOFF[10], in the titration of chloride and bromide ions against mercurous ions by V. ZOMBORY[11] and in the volumetric titration of thallium by MEHROTRA[12]. It has been employed as acid alkali indicator, where it depicts a colour change of yellow to violet in the pH range of 3 to 4.6. A 0.1 solution of the indicator is prepared in alcohol. The colour change at the end point is the same (violet suspension to bluish green precipitate in concentrated solutions and violet suspension to bluish green suspension in dilute solutions) as has been described in the case of bromocresolpurple. The end points remain very sharp upto a dilution of about N/250, whereas fluorescein and bromothymolblue do not exhibit sharp colour change, when the solutions have a dilution greater than about N/50 and bromocresolpurple is able to mark the end point upto a dilution of N/100 only. Moreover, all these three indicators are unable to mark the end point at a pH lower than 7, but bromophenolblue gives quite sharp end points at pH as low as 3. In the acidic solutions, the supernatant suspension remains colourless so long as thiocyanate ions are present in excess and becomes blue just at the end point.

I wish to express my thanks to Prof. N. R. DHAR for his kind interest and encouragement in this work.

SUMMARY

1. Three new indicators, bromothymolblue, bromocresolpurple, and bromophenolblue have been described and compared with fluorescein in their applicability to the tirations of thiocyanate ions against silver ions.

2. Bromothymolblue and bromocresolpurple are applicable upto dilutions of N/50 and N/100 respectively.

3. Bromophenolblue can be used upto dilutions of N/250 and with its help titrations are possible upto a pH as low as 3.

RÉSUMÉ

1. L'auteur propose trois nouveaux indicateurs, le bleu de bromothymol, la pourpre de bromocrésol et le bleu de bromophénol. Il les compare à la fluorescéine pour les titrations de l'anion thiocyanique par le cation argent.

2. Le bleu de bromothymol et la pourpre de bromocrésol peuvent être utilisés pour des dilutions allant jusqu'à N/50 et N/100 respectivement.

3. Le bleu de bromophénol peut être utilisé pour des dilutions allant jusqu'à N/250 et il permet des titrations à un pH de 3.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Der Verfasser schlägt drei neue Indikatoren vor, Bromthymolblau, Bromkresolpurpur und Bromphenolblau. Er vergleicht sie mit dem Fluoreszin bei den Titrationen von Rhodanidion mit Silberion.

2. Bromthymolblau und Bromkresolpurpur können für Verdünnungen bis ungefähr 1/50 N bzw. 1/100 N benutzt werden.

3. Bromphenolblau kann für Verdünnungen bis 1/250 N benutzt werden und ermöglicht Titrieren bei pH 3.

References p. 72.

REFERENCES

[1] Fajans, *Z. Elektrochem.*, 29 (1923) 495.

[2] Fajans, *Newer methods of Volumetric Chemical analysis*, edited by Bottger, (1938 edition) page 241.

[3] Fajans and Wolff, *Z. anorg. Chem.*, 137 (1924) 221.

[4] Kolthoff and Van Berk, *Z. anal. Chem.*, 70 (1927) 369.

[5] Kolthoff, *Die Massanalyse* (1930 edition).

[6] Mehrotra, Tewari, and Dube, *Indian Chem. Soc.*, 24 (1947) 165.

[7] Mehrotra, *Proc. Nat. Acad. Sci., India*, 15 (1946) 148.

[8] Mehrotra, *ibid.*, 16 (1947) 31.

[9] Mehrotra, *Current Sci.*, 16 (1947) 345; *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 36.

[10] Kolthoff, *Z. anal. Chem.*, 71 (1927) 235.

[11] V. Zombory, *Z. anorg. Chem.*, 184 (1929) 237; 215 (1933) 255.

[12] Mehrotra, *Nature*, 161 (1948) 242.

Received May 21th, 1948

TETRABROMOPHENOLSULPHONPHTHALEIN AS ADSORPTION INDICATOR

I. VOLUMETRIC ESTIMATION OF THALLIUM

by

R. C. MEHROTRA

Chemical Laboratories, The University of Allahabad, Allahabad (India)

A number of processes have been described for the volumetric estimation of thallium. All these methods are, however, modifications of WILLM's[1] procedure, who employed the oxidation of thallous to thallic state by potassium permanganate in the presence of hydrochloric acid as a reaction for the volumetric estimation of thallium. The WILLM's method has been criticised by a number of workers[2, 3, 4, 5, 6, 7] and modifications have been proposed from time to time. All these modifications, however, employ the same reaction, *viz.*, the oxidation of thallium from thallous to thallic state. No volumetric method based on some precipitation reaction of thallous ion has been so far mentioned except one residual process by TRTILEK[8], in which the thallous ions are precipitated with an excess of potassium iodide, the thallous iodide is filtered off and the excess of potassium iodide is determined by a standard silver nitrate solution using diphenylcarbazone as adsorption indicator. The method has been tested in these laboratories and has been found to yield excellent results, but is tedious. A direct method[9] involving the use of tetrabromophenolsulphonphthalein (bromophenol blue) as adsorption indicator has been found to give very satisfactory results in the determination of thallium. The present communication describes the process in detail.

Bromophenolblue has been already described to be a very suitable indicator for the titration of chloride and iodide ions against silver and mercurous ions[10,11,12]. From the well known similarity in the properties of thallium to silver and mercury, it was expected that thallous iodide also might exhibit a strong adsorption of bromophenol blue and that this adsorbability might be usefully employed in the volumetric estimation of thallium. On testing experimentally, it was found that a precipitate of thallous iodide does not adsorb bromophenolblue so long as iodide ions are present in excess in the supernatant liquid and adsorbs the dye appreciably as soon as thallous ions are in excess, with the development of a deep green colour on the particles of the coagulated precipitate.

MATERIALS

Thallous nitrate: A pure sample of thallous nitrate (KAHLBAUM) was recrystallized from conductivity water and dried at 150° C.

Thallous sulphate: Pure recrystallized thallous nitrate was converted into thallous sulphate with sulphuric acid[13]. It was purified by recrystallizing thrice from conductivity water, and then dried at 150° C.

Indicator: A 0.1% solution of bromophenolblue (KAHLBAUM) in 80% alcohol was used throughout the course of this investigation.

PROCEDURE

20 ml of a 0.1 N solution of potassium iodide (carefully standardized against 0.1 N silver nitrate) was taken in a beaker and 3–4 drops of indicator added, and a 0.1 N solution of thallous nitrate or sulphate (carefully standardized gravimetrically by estimation as thallous chromate[14]) was run in. The coagulation of reddish yellow thallous iodide commences when about 15 ml of the thallous solution has been added, the supernatant suspension remaining violet in colour. As more and more of thallous nitrate is run in, thallous iodide particles go on coagulating but the colour of the particles remains yellow so long as iodide ions are present in excess in the supernatant liquid. Just two to three drops before the equivalent point, the colour of the particles begins to lighten. At this stage the titration should be proceeded on with care and the suspension should be shaken a second or two after the addition of each drop of the thallous solution; when just at the equivalent point, half a drop of the solution will turn greenish yellow precipitate to a rich green in colour. The only difficulty encountered in this experiment was the tendency of the thallous iodide particles to turn greenish in presence of light[15]. The difficulty can be overcome by carrying out the determination in diffused light and not waiting for more than a few seconds after the addition of each drop of the thallous nitrate or sulphate solution near the end point. A further modification tends to improve the end point considerably. In this modified procedure, the indicator is added not from the beginning, but when the thallous solution (a little less than the equivalent) has been added.

The end point is not interfered by the presence of fairly high quantities of calcium nitrate, barium nitrate, magnesium nitrate, magnesium sulphate, potassium sulphate, nickel sulphate, and manganous sulphate. Lead ions seem to interfere when the titration is carried out with thallous nitrate, but the interference can be overcome by the addition of potassium sulphate in slight excess to precipitate the lead ions as lead sulphate. However, when the titration is carried out with thallous sulphate, lead ions do not interfere if they are present in amounts less than equivalent to the amount of potassium iodide taken; in greater amounts they cause the development of the green colour on the particles with the addition of just a few drops of the thallous sulphate solution. The interference in this case also can be prevented by the previous precipitation of the lead ions by a slight excess of sulphate ions. Chromate and thiocyanate ions also interfere, as in their presence no end point could be observed. The end point was quite sharp in a p_H range of 4 to 8. Below this limit, the colour change takes a longer time and the green colour on the particles is very light and tends to be confused with the green colour developed by the particles themselves in strong light; above this limit of p_H, the colour change though deeper occurs a little before the equivalent point.

The titration was tried with bromide and chloride ions, but no sharp colour change could be observed, the particles assumed a green shade much before the equivalent point. Potassium thiocyanate and chromate, however, appeared to exhibit no adsorption of the dye at all even in the presence of sufficient excess of thallous ions; the particles remain white in the former case and yellow in the latter.

The reserve titration, though not so satisfactory, can be carried out with a little care. When the thallous nitrate or the sulphate solution (about 0.1 N) is taken in the beaker, a few drops of the indicator added and potassium iodide solution run in from the burette, the suspension changes its colour from dirty green to yellow. Just at the equivalent point, the suspension becomes much clearer and assumes a purple tinge. Further addition of half a drop of the indicator makes the suspension quite clear and the supernatant suspension is definitely violet. The colour on the particles, however, remains green.

The end points are quite sharp when the titrating solutions have a concentration of N/5 to N/25. The end point did not show any improvement by the addition of alcohol, and did not appear at all in the presence of protective colloids like dextrin.

EXPERIMENTAL

The thallous nitrate and sulphate solutions were carefully standardized by the estimation of thallium as thallous chromate and their M/10.00 and M/20.00 solutions were prepared. The following table represents the results of the titrations:

Volume & Conc. of soln titrated	Drops of Indicator	Volume & Conc. of titrating soln	Transition of colour	Remarks
20 ml of N/10 KI soln	8	19.97 to 20.02 ml of N/10 $TlNO_3$ or Tl_2SO_4	Yellow ppt → Green ppt	Coagulation occurs much earlier. A sharp colour change on the particles of the ppt. The titration should be carried out in diffused light.
20 ml of N/10 KI + 1 to 10 ml of M $MgSO_4$ or $Ca(NO_3)_2$ or $MnSO_4$	8	19.97 to 20.01 ml of N/10 $TlNO_3$	Yellow ppt → Green ppt	No interference by Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, SO_4 ions. In presence of very large excess of coagulating ions, the coagulation occurs much earlier and hence the adsorption is much less, making the end point much less sharp.

References p. 77.

Volume & Conc. of soln titrated	Drops of Indicator	Volume & Conc. of titrating soln	Transition of colour	Remarks
20 ml of N/10 KI + HAc	8	20 to 20.04 ml of N/10 $TlNO_3$	Yellow ppt → Green ppt	The end point is quite sharp in the p_H range of 4 to 8, *i.e.*, in the range in which the dye shows a slight purple tinge.
20 ml of N/10 KI + 1 ml of M $Pb(NO_3)_2$	8	The ppt remained yellow in colour even when 22 ml of N/10 $TlNO_3$ had been added. The estimation not possible in the presence of lead ions. The interference can be prevented by the previous pptn. of lead ions by a slight excess of sulphate ions.		
20 ml of N/10 $TlNO_3$	6	20 to 20.04 ml of N/10 KI	Dirty yellow susp. → Violet soln	The end point, though not so sharp as in the reverse titration, is quite satisfactory.

Thanks are due to Prof. N. R. DHAR for his kind interest and encouragement.

SUMMARY

1. A new method for the volumetric estimation of thallium, using bromophenolblue as adsorption indicator has been described.

2. The titration is possible in the p_H range of 4 to 8, and is not interfered by the presence of calcium, barium, magnesium, manganese, and sulphate ions. Lead ions interfere, but their interference can be prevented by the previous precipitation as lead sulphate. Thiocyanate and chromate ions also interfere.

RÉSUMÉ

1. L'auteur décrit une nouvelle méthode volumétrique pour le thallium utilisant le bleu de bromophénol comme indicateur d'adsorption.

2. La titration peut s'effectuer entre les p_H 4 et 8 et elle n'est pas perturbée par le calcium, le baryum, le magnésium, le manganèse et par l'anion sulfurique.

Le plomb gêne, mais on peut l'éliminer au préalable par précipitation comme sulfate de plomb. Les anions thiocyanique et chromique gênent également.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Der Verfasser beschreibt eine neue volumetrische Methode für Thallium, wobei Bromphenolblau als Adsorptionsindikator benutzt wird.

2. Die Titration kann zwischen p_H 4 und p_H 8 erfolgen und wird durch Kalzium, Barium, Magnesium, Mangan und Sulfation nicht gestört. Blei stört, kann aber vorher durch Präzipitation als Bleisulfat entfernt werden. Rhodanid- und Chromationen stören ebenfalls.

REFERENCES

[1] Willm, *Bull. soc. chim.*, 352 (1863).
[2] Hawley, *J. Am. Chem. Soc.*, 29 (1907) 300.
[3] Berry, *J. Chem. Soc.*, 121 (1922) 394.
[4] Kolthoff, *Rec. trav. chim.*, 41 (1922) 172.
[5] Zintl and Rienacker, *Z. anorg. Chem.*, 153 (1926) 276.
[6] Willard and Young, *J. Am. Chem. Soc.*, 52 (1930) 36.
[7] Swift and Garner, *ibid.*, 58 (1936) 113.
[8] Trtilek, *Z. anal. Chem.*, 111 (1937) 10.
[9] Mehrotra, *Nature*, 161 (1948) 242.
[10] Kolthoff, *Z. anal. Chem.*, 71 (1927) 235.
[11] V. Zombory, *ibid.*, 184 (1928) 237.
[12] Kolthoff and Larson, *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934) 1881.
[13] Hawley, *loc. cit.*
[14] Moser and Brukl, *Monatsh.*, 47 (1926) 709.
[15] Knosel, *Ber.*, 7 (1874) 576.

Received May 21st, 1948

TETRABROMOPHENOLSULPHONPHTHALEIN AS ADSORPTION INDICATOR

II. VOLUMETRIC ESTIMATION OF SILVER AND THALLIUM*

by

R. C. MEHROTRA

Chemical Laboratories, The University of Allahabad, Allahabad (India)

The applicability of tetrabromophenol sulphonphthalein (bromophenolblue) as adsorption indicator in the titration of chloride and iodide ions against silver ions has been described by KOLTHOFF[1], in the titration of chloride and bromide ions against mercurous ions by ZOMBORY[2]. In recent communications from these laboratories, the use of the dye has been described in the titration of iodide ions against thallous ions[3] and thiocyanate ions against silver ions[4]. This communication records some observations of practical importance in the titration of bromide ions against silver ions and describes a method by which the silver and thallous ions can be estimated separately in presence of each other.

Volumetric estimation of iodide and bromide ions against silver ions: KOLTHOFF has studied the titration of iodide and bromide ions against silver ions in neutral and acidic media. KOLTHOFF's observations have been repeated and confirmed in these laboratories. It has been further observed that the bromophenol blue serves to mark the end point not only in neutral and acidic media, but also in the medium made alkaline by the addition of ammonia, the end points are quite sharp. The ammonium salts do not interfere and, by this procedure, the estimation becomes much less tedious, because it avoids the preparation of neutral solution or solution of a known acidity. The titrations can be conveniently carried out by adding a little ammonia to the neutral or acidic halide solution until the solution smells slightly of ammonia and then titrating with silver nitrate.

The applicability of adsorption indicators in ammoniacal solutions has been first reported in the titration of chloride ions against silver ions using resorcinol quinolein as adsorption indicator[5]; the applicability has been explained by the greater insolubility of silver quinolein compound. In the case of bromophenol blue also, the binding forces between the silver ions and the dye appear to be very strong and are not destroyed by the addition of acid or ammonia. The silver iodide particles coloured blue due to the adsorption of bromophenolblue in the presence of a slight excess of silver ions, were decanted off and washed with distilled water and then acetic or nitric acid (about 1 N solution) was added to it. The blue colour on the particles disappeared and became yellow, without any colour appearing in the supernatant liquid. The supernatant liquid was decanted off and then ammonia was added to the yellow coloured precipitate. The particles assumed a blue shade again without any desorption of the dye from the particles of the precipitate. These observations seem to indicate that the forces between the silver ions and the dye are quite strong. The dye, though it becomes yellow in the presence of the acid, remains adsorbed on the precipitate, which can be seen by the addition of ammonia to it. These observations are a little difficult to be explained on the existing theories of the mechanism of adsorption indicators. The applicability of the acidic dye bromophenol blue as adsorption indicator is explained as due to the adsorption of the dye anions when the particles of the precipitate become positively charged due to the adsorption of excess silver ions from the supernatant solution. However, in the presence of N nitric acid, the dye adsorbed on the silver iodide particles becomes yellow which shows that the blue anions of the dye are no longer present, yet even this yellow form of the dye remains absorbed on the particles which can be easily ascertained by the redevelopment of blue colour on the addition of ammonia. It appears that the electrostatic attraction between the positively charged silver halide particles and the dye anions brings them close together and once they are brought together, a sort of binding occurs whose strength varies widely with the nature of the dye employed. In certain cases like fluorescein, the binding forces may be weak forces of physical adsorption which are easily destroyed by the slightest trace of acid or ammonia or, as in the above case, they may be sufficiently strong (almost as strong as chemical) to be able to resist the action of the acid and alkali.

---

* For I, see *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 73.

The above is not an isolated case, where the dye is held by the silver halide particles with a force which resists its desorption by the addition of acid or ammonia. Similar observations have been recorded in the case of resorcinol quinolein *(loc. cit.)* and congo red[6]. In the case of congo red, when a halide solution is titrated against silver nitrate solution with a few drops of 0.1% congo red solution as indicator, the adsorption of the dye occurs at the equivalent point with the appearance of bright red silver halide particles. These red silver halide particles assume a blue shade (the colour of congo red in acidic solutions) in the presence of acids and again reassume the red shade when ammonia is added to the particles, turned blue due to the addition of the acid.

ESTIMATIONS OF MIXTURES OF SILVER AND THALLIUM IONS

The applicability of bromophenol blue as adsorption indicator in the titration of iodide ions against thallium ions has been described *(loc. cit.)*. It has been observed that thiocyanate ions interfere in this titration; in the presence of thiocyanate ions no colour change occurs on the thallous iodide particles, even after thallous ions much more than the total quantity of the iodide and thiocyanate ions present have been added. The applicability of the dye in the estimation of thiocyanate ions by silver ions has been described in another recent communication *(loc. cit.)*. It was further observed that in the above titration of thiocyanate ions, the presence of thallium ions does not interfere at all. So the silver ions can be estimated easily in the presence of thallous ions by this procedure. To the mixture of silver and thallous ions, a known excess of potassium thiocyanate is added and then the excess of thiocyanate added is determined by titration against silver ions using bromophenol blue as adsorption indicator; the thallous ions do not interfere at all in this titration.

Having determined the silver ions, attempts were made to estimate either the thallous ions alone or the total mixture of the silver and thallous ions, so that the amount of silver ions being known, the amount of thallous ions may be determined as difference. A mixture of thallous and silver ions was completely precipitated by the addition of a known excess of potassium iodide and then it was tried to estimate the excess of iodide ions by titrating against silver nitrate. However, no sharp end point could be observed in the above titration; only a gradual colour change occurred. It appeared that the previously precipitated thallous iodide was being slowly converted into less soluble silver iodide and the process being slow, a gradual colour change was observed. However, it was found that the excess iodide ions can easily be titrated with thallium nitrate using bromophenol blue as adsorption indicator. Knowing the amount of silver ions and the sum of silver and thallous ions, the amount of thallous ions can be easily calculated as difference.

EXPERIMENTAL

Materials: A KAHLBAUM sample of bromophenol blue was recrystallized and its 0.1 % solution in alcohol was used as indicator throughout these investigations.

The potassium iodide, bromide, thiocyanate and silver nitrate were of the B.D.H. Analar quality. Their solutions of the required strength were prepared and standardized by the well known methods.

A pure sample of thallous nitrate (KAHLBAUM) was recrystallized from conductivity water and dried at 150° C. A standard M/10 solution was prepared by the gravimetric estimation of thallium as thallous chromate.

Volume & Conc. of soln titrated	Drops of Indicator	Volume & Conc. of titrating soln	Transition of colour	Remarks
10 ml of N/10 KI	4	9.98 to 10.01 ml of N/10 $AgNO_3$	Greenish yellow susp. → Green ppt	The green colour on the AgI particles is not effected by ammonia. The colour turned yellow by N HNO_3, and again turned green by ammonia.

References p. 82.

Volume & Conc. of soln titrated	Drops of Indicator	Volume & Conc. of titrating soln	Transition of colour	Remarks
10 ml of N/10 KI + 2 ml of N NH_4OH	2	9.98 to 10.00 ml of N/10 $AgNO_3$	Greenish → Green ppt	Same as above. The indicator should be used in lesser amounts so that almost the whole of it is transferred to the ppt at the end point.
10 ml of N/10 KI + 10 ml of N HNO_3 + 11 ml of N NH_4OH	2	9.98 ml of N/10 $AgNO_3$	Greenish → Green ppt	Same as above. The presence of ammonium salts does not interfere.
10 ml of N/10 $AgNO_3$ + about 10 ml of N/10 $TlNO_3$ + 20 ml of N/10 KCNS + 10 ml of N HAc	4	9.98 ml of N/10 $AgNO_3$	Greenish yellow susp. → Green ppt	The end point is very sharp. The presence of thallium ions does not interfere. There is a tendency of the titre value tends to be smaller than theoretical if $AgNO_3$ is added very rapidly. The mixture should be very well shaken after the addition of each drop of $AgNO_3$.
5 ml of N/10 $TlNO_3$ + 5 ml of N/10 $AgNO_3$ + 20 ml of N/10 KI	6	10 to 10.02 ml of N/10 $TlNO_3$	Yellow susp. → Green ppt	The coagulation of the ppt begins quite early. Some of the coagulated particles take up a greenish shade and the supernatant suspension is greenish yellow in shade. At the equivalent point, the suspension becomes almost colourless and the ppt assumes a deep green shade.

Thanks are due to Prof. N. R. DHAR for his kind interest and encouragement during the course of these investigations.

SUMMARY

1. The estimation of iodide and bromide ions in ammoniacal solutions has been described using bromophenol blue as adsorption indicator and the theory of the adsorption indicators has been briefly discussed in the light of the observations.

2. A method has been described by which the silver and thallium ions can be estimated in presence of each other.

RÉSUMÉ

1. L'auteur décrit une méthode de dosage des ions iodhydrique et bromhydrique en solution ammoniacale, au moyen du bleu de bromophénol comme indicateur d'adsorption.

La théorie des indicateurs d'adsorption est brièvement discutée d'après les observations faites.

2. On propose une méthode pour doser l'argent et le thallium en présence l'un de l'autre.

References p. 82.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Der Verfasser beschreibt eine Bestimmungsmethode für Jodid- und Bromidionen in ammoniakaler Lösung mit Hife von Bromphenolblau als Adsorptionsindikator.

Die Theorie der Adsorptionsindikatoren wird auf Grund der gemachten Beobachtungen kurz diskutiert.

2. Eine Methode zur Bestimmung von Silber und Thallium bei jeweiliger Anwesenheit des anderen Metalls wird vorgeschlagen.

REFERENCES

[1] Kolthoff, *Z. anal. Chem.*, 71 (1927) 235.
[2] V. Zombory, *Z. anorg. Chem.*, 184 (1929) 237.
[3] Mehrotra, *Nature*, 161 (1948) 242.
[4] Mehrotra, (communicated).
[5] Mehrotra, *Proc. Nat. Acad. Sci. India*, 15 (1946) 148.
[6] Mehrotra, *Current Sci.*, 16 (1947) 345; *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 36.

Received May 21st, 1948

NACHWEIS UND GRAVIMETRISCHE BESTIMMUNG VON THALLIUM MIT 8-HYDROXYCHINOLIN UND 2.5-DIBROM-8-HYDROXYCHINOLIN

von

F. FEIGL UND L. BAUMFELD

Laboratorio da Produção Mineral, Ministerio da Agricultura, Rio de Janeiro (Brazil)

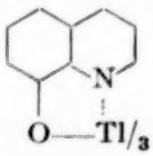
An anderer Stelle ist darauf hingewiesen worden[1], dass bisher unbekannte Innerkomplexsalze des dreiwertigen Thalliums auf sehr einfache Weise erhalten werden können. Es genügt, ammoniakalische, durch Weinsäure, Zitronensäure oder Sulfosalicylsäure maskierte Tl(III)Salzlösungen mit alkoholischen oder ammoniakalischen Lösungen von organischen Innerkomplexbildnern zu vereinigen, um zu Fällungen von Innerkomplexsalzen des dreiwertigen Thalliums zu gelangen. Auf diese Weise konnten Thallium(III)Verbindungen von Nitrosophenylhydroxylamin, α Nitrosonaphthyldroxylamin, Thionalid, 8 Hydroxychinolin und 5.7 Dibrom-8 Hydroxychinolin abgeschieden werden. Da in den Filtraten der so bewirkten Fällungen kein Thallium nachweisbar ist, war es naheliegend, die Bildung unlöslicher, stabiler Innerkomplexsalze des dreiwertigen Thalliums, die einen geringen Prozentgehalt an Metall besitzen, für analytische Zwecke zu verwerten. Wir berichten im Nachfolgenden über Versuche mit 8 Hydroxychinolin (Oxin) und 2.5 Dibrom-8 Hydroxychinolin (Dibromoxin).

I. ANALYTISCH BEMERKENSWERTE EIGENSCHAFTEN DER Tl(III)SALZE DES OXINS UND DIBROMOXINS

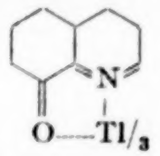
Tl(III)Oxinat kann ausgehend von Tl(I)Salzlösungen hergestellt werden. Die schwefelsaure Lösung von Tl_2SO_4 oder $TlNO_3$ wird mit Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt und der Bromüberschuss durch Zugabe von wenig fester Sulfosalicylsäure entfernt (Entfärbung durch Bildung von Bromsulfosalicylsäure). Da Sulfosalicylsäure ein schwaches Maskierungsmittel für Thallium(III) ist, empfiehlt es sich, Weinsäure zuzusetzen und mit Ammoniak zu alkalisieren. Zu der so erhaltenen klaren, farblosen Lösung wird eine ammoniakalische Lösung von Oxin zugesetzt. Es fällt ein gelber, kristalliner, gut filtrierbarer Niederschlag aus. Die Fällung kann auch aus einer mit Ammonacetat gepufferten Tl(III) Lösung durch Zugabe von in Alkohol oder Essigsäure gelöstem Oxin bewirkt werden. Der bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Niederschlag ist nach Analyse (Lösung in schwefliger Säure und Fällung von TlJ) ein Trihydrat von der Bruttoformel $Tl(C_9H_6NO)_3 \cdot 3\,H_2O$ mit einem Gehalt von 29.55% Tl. Als Koordinationsformeln, durch welche die innerkomplexe Metallbindung berücksichtigt wird[*], kommen in Betracht:

---

[1] F. Feigl, *Nature*, 161 (1948) 435.



und



Wird das Tl(III)Oxinat auf 110–120° erhitzt, so erfolgt Wasserabgabe. Zu einer anhydrischen Verbindung konnten wir auf diesem Wege nicht gelangen, da teilweise Zersetzung erfolgt, was an einer Farbänderung nach braun kenntlich ist. Vermutlich erfolgt bei höherer Temperatur nicht nur Wasseraustritt, sondern auch eine hydrolytische Zersetzung unter Bildung von $Tl(OH)_3$.

Das Tl(III)Oxinat ist in verdünnten Mineralsäuren löslich, in verdünnter Essigsäure unlöslich. Gegen Ammoniak ist es auch bei Erwärmung resistent. Bei Erwärmung mit Kali- oder Natronlauge erfolgt teilweise Bildung von $Tl(OH)_3$, was an einer Grau- bis Schwarzfärbung des festen Produktes leicht zu erkennen ist. Andererseits wird frisch gefälltes schwarzbraunes $Tl(OH)_3$ bei Erwärmung mit einer konzentrierten alkoholischen Oxinlösung weitgehend in Tl(III)Oxinat umgewandelt. Gegen Ammonsulfid ist Tl(III)Oxinat in der Kälte auch bei mehrtägiger Einwirkung resistent; bei längerem Erwärmen erfolgt teilweise Umwandlung in Thalliumsulfid. Bezüglich des Verhaltens zu organischen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur wurde festgestellt:

Ausgezeichnete Löslichkeit in Chloroform und Dioxan; geringe aber merkliche Löslichkeit in Alkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol. Nahezu Unlöslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff, Toluol und Äther. Die Farbe in organischen Lösungen ist gelb. Das feste Salz und dessen Lösung in organischen Lösungsmitteln zeigt nur eine sehr geringe braune Fluorescenz.

Das Tl(III)Dibromoxinat kann auf analoge Weise dargestellt werden wie das Tl(III)Oxinat. Wegen der geringen Löslichkeit des Dibromoxins in Ammoniak wurde zur Herstellung des Thalliumsalzes vom Tl(III)Oxinat ausgegangen. Dieses wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und in der sauren Lösung durch Zugabe von Bromwasser die Dibromierung des Oxins vorgenommen. Nach Entfernung des überschüssigen Broms durch Sulfosalicylsäure ist durch Ammoniak oder durch festes Ammonacetat Tl(III)Dibromoxinat als orangefarbiger, kristallener Niederschlag fällbar. Hinsichtlich Löslichkeit und chemischen Verhalten bestehen zwischen Tl(III)Oxinat und Tl(III)Dibromoxinat keine ins Gewicht fallende Unterschiede. Durch Trocknen des gefällten Produktes bei 100° bis zur Gewichtskonstanz hinterbleibt ein Monohydrat von der Bruttoformel $Tl(C_9H_4Br_2NO)_3.H_2O$. Diese Verbindung ist mit einem Gehalt von 18.10% Tl die thalliumärmste Verbindung, die bisher isoliert worden ist. Hinsichtlich der Koordinationsformel dieser Verbindung gilt das beim Tl(III)Oxinat gesagte.

---

[*] Über die Bindestellen der drei Kristallwassermoleküle im innerkomplexen Tl(III)Oxinat lassen sich nur Vermutungen anstellen. Es ist kaum anzunehmen, dass die Bindung am Tl-Atom erfolgt, weil dies zu der sehr unwahrscheinlichen Koordinationszahl = 9 führen würde. Somit kommt als Bindestelle entweder das O- oder N-Atom im Oxinmolekül in Betracht. Die Frage nach der Bindung von H_2O-Molekülen stellt sich auch bei Hydraten anderer innerkomplexer Metalloxinate.

Die Befunde über Darstellung und Eigenschaften der beiden neuen innerkomplexen Thallium(III)Salze bieten die Grundlage für die im Nachfolgenden beschriebenen Verfahren zum Nachweis und zur gravimetrischen Bestimmung von Thallium.

II. NACHWEIS VON THALLIUM

Für den Nachweis von Thallium, das gewöhnlich in einwertiger Form vorliegt, ist die Abwesenheit anderer durch Oxin oder Dibromoxin fällbarer Metallionen erforderlich. Dies kann durch Fällung mit Natriumkarbonat erreicht werden, da Tl_2CO_3 bekanntlich wasserlöslich ist. Eine sodaalkalische Thalliumlösung ist mit Schwefelsäure anzusäuern, Tl(I) zu Tl(III) zu oxydieren und hierauf nach Maskierung die Oxinfällung vorzunehmen.

Zur Bestimmung der Erfassungsgrenze und Grenzverdünnung des Nachweises wurde folgendermassen vorgegangen: 1 ml einer schwefelsauren Probelösung wurde tropfenweise mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung versetzt, und der Überschuss an Brom durch einige Kriställchen Sulfosalicylsäure entfernt, was auch bei kleinen Thalliummengen zu deren Maskierung genügt. Hierauf wird ein Tropfen einer essigsauren Oxinlösung und etwas Ammonacetat zugesetzt, erwärmt und nach Abkühlung mit etwa 0.5 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformschicht ist je nach der Thalliummenge intensiv oder schwach gelb gefärbt. Bei Vorliegen sehr kleiner Tl-Mengen ist Vergleich mit einer Blindprobe empfehlenswert.

Erfassungsgrenze: 5 γ Thallium
Grenzverdünnung: 1 : 200 000

Ohne Extraktion des Tl(III)Oxinates ist die Fällungsreaktion weniger empfindlich, aber immerhin ebenso empfindlich wie die TlJ-Fällung.

Essigsäure Oxinlösungen, besonders solche, die längere Zeit gestanden sind, geben mitunter beim Ausschütteln mit Chloroform an dieses kleine Mengen eines gelben Produktes, (wahrscheinlich ein Oxydationsprodukt des Oxins) ab. Es empfiehlt sich daher, wenn es sich um den Nachweis sehr kleiner Thalliummengen handelt, die essigsaure Oxinlösung vor Gebrauch 1–2 mal mit Chloroform auszuschütteln. Man kann auch so verfahren, dass man die oxydierte sulfosalicylsäurehaltige Probelösung mit Ammonacetat puffert und mit einer frisch bereiteten 1%-igen Lösung von Oxin in Chloroform ausschüttelt.

Für den Thalliumnachweis mit Dibromoxin ist eine gesättigte Lösung dieses Reagens in Chloroform zu verwenden und im Übrigen in gleicher Weise wie oben angegeben, zu verfahren.

Erfassungsgrenzen: 2 γ Thallium
Grenzverdünnung: 1 : 400 000

III. GRAVIMETRISCHE THALLIUMBESTIMMUNG MIT OXIN

Die gravimetrische Bestimmung wurde an Thallium(III)Lösungen mit bekannten Metallgehalten erprobt, zu deren Herstellung von reinstem Thallium(I)Chlorid ausgegangen wurde. Gewogene Mengen des bei 110° getrockneten Chlorides wurden in verdünnter Salzsäure suspendiert und mit überschüssigem Bromwasser so lange gelinde erwärmt, bis klare gelbe Lösungen entstanden. Diese Lösungen wurden nach Erkalten mit Wasser auf 1 l aufgefüllt und davon zur Analyse jeweils aliquote Mengen entnommen. Nach Überprüfung verschiedener Fällungsbedingungen hat sich nachfolgende Ausführungsart am zuverlässigsten erwiesen:

Die mit Brom oxydierte, noch überschüssiges Brom enthaltende Thalliumlösung wird mit wenig fester Sulfosalicylsäure entfärbt und etwas Weinsäure zugesetzt. Hierauf wird nacheinander ein Überschuss von essigsaurer Oxinlösung und Ammonacetat zugesetzt. Es fällt ein gelber kristalliner Niederschlag aus, der bei Verwendung von viel Oxin und Ammonacetat mit Oxinbase verunreinigt ist. Zur Reinigung werden 40 ml 2N-Ammoniak zugesetzt und kurz erwärmt, wodurch freie Oxinbase in wasserlösliches Ammonoxinat übergeführt wird. Nach Verdünnung auf 200 ml mit Wasser wird 2 Stunden im Eisschrank absitzen gelassen und hierauf durch einen Filtertiegel filtriert. Der Niederschlag wird zuerst mit zweimal verdünntem Ammoniak und dann viermal mit Wasser gewaschen und 1 Stunde bei 100° getrocknet.

Faktor = 0.2955

Die nach userer Arbeitsweise bei verschiedenen Tl-Mengen erhaltenen Werte sind aus Tabelle I zu ersehen.

IV. GRAVIMETRISCHE THALLIUMBESTIMMUNG MIT DIBROMOXIN

Die gravimetrische Bestimmung von Thallium als Dibromoxinat hat den grossen Vorteil einer Wägungsform mit nur 18.10% Tl. Infolge der geringen Löslichkeit von Dibromoxin in Essigsäure und Ammoniak kann dieses Reagens für Makrobestimmungen des Thalliums nicht als Fällungsmittel verwendet werden. Es ist jedoch leicht möglich, sowohl frisch gefälltes als auch getrocknetes Tl(III)Oxinat auf folgende Weise quantitativ in Tl(III)Dibromoxinat überzuführen.

Das nach III. gefällte, filtrierte und gewaschene Tl(III)Oxinat wird vom Filtertiegel durch Übergiessen mit 2N Schwefelsäure weggelöst. Im Falle ein getrocknetes Produkt vorliegt, ist warme Schwefelsäure zu verwenden. Zur schwefelsauren Lösung wird überschüssiges Bromwasser zugesetzt und dadurch die Bromierung von Oxin bewirkt. Hierauf wird mit Sulfosalicylsäure unverbrauchtes Brom entfernt und nacheinander etwas Weinsäure und festes Ammonacetat zugesetzt; zuletzt wird so viel verdünntes Ammoniak zugesetzt, dass dessen Geruch gerade wahrnehmbar ist. Durch dieses Verfahren fällt Tl(III)Dibromoxinat aus. Nach Verdünnung auf 200–300 ml wird 1 Stunde bei 4–8° stehen gelassen, durch Dekantation mit Wasser gewaschen und durch ein Filtertiegel filtriert. Nach einstündigem Trocknen bei 100° wird gewogen.

TABELLE I

Gegeben mg Tl	Gefunden mg		Δ mg Tl
	$Tl(C_6H_9NO)_3.H_2O$	Tl (Metall)	
85.2	287.8	85.0	— 0.2
85.2	290.0	85.7	+ 0.5
85.2	288.0	85.1	— 0.1
85.2	288.2	85.2	0.0
85.2	288.0	85.1	— 0.1
85.2	288.1	85.1	— 0.1
85.2	288.4	85.2	0.0
42.6	144.2	42.6	0.0
42.6	144.5	42.7	+ 0.1
42.6	144.0	42.6	0.0
42.6	144.3	42.6	0.0
42.6	144.2	42.6	0.0
42.6	143.4	42.4	— 0.2
42.6	143.5	42.4	— 0.2
21.3	71.9	21.3	0.0
21.3	71.7	21.2	— 0.1
21.3	72.3	21.4	+ 0.1
21.3	72.0	21.3	0.0
21.3	72.9	21.5	+ 0.2
21.3	73.0	21.5	+ 0.2
8.5	28.8	8.5	0.0
8.5	28.7	8.5	0.0
8.5	28.6	8.5	0.0
8.5	28.7	8.5	0.0
8.5	28.8	8.5	0.0

$$\text{Faktor} = 0.1810.$$

Die nach unserer Arbeitsweise bei verschiedenen Tl-Mengen erhaltenen Werte sind aus Tabelle II zu ersehen.

Auf Grund der in diesem Bericht vorgelegten Angaben darf erwartet werden dass durch die Fällung von Thallium(III)Oxinat und Dibromoxinat auch mikrogravimetrische Bestimmungen von Thallium möglich sein werden. Ferner werden massanalytische Tl-Bestimmungen durch Bromometrie des an Thallium gebundenen 8-Hydroxychinolins durchführbar sein. Auch an kolorimetrische Thallium-Bestimmungen durch Verwertung der gelben Lösungsfarben der innerkomplexen Thallium(III)Verbindungen in Chloroform oder Dioxan kann gedacht werden.

TABELLE II

Gegeben mg Tl	Gefunden mg		Δ mg Tl
	$Tl(C_9H_4Br_2O)_3.H_2O$	Tl (Metall)	
41.3	228.0	41.3	0.0
41.3	228.6	41.4	+ 0.1
41.3	227.8	41.2	— 0.1
41.3	229.0	41.4	+ 0.1
41.3	228.6	41.4	+ 0.1
41.3	228.8	41.4	+ 0.1
41.3	229.1	41.5	+ 0.2
24.2	134.0	24.3	+ 0.1
24.2	134.2	24.3	+ 0.1
24.2	134.5	24.3	+ 0.1
24.2	134.7	24.4	+ 0.2
8.5	46.8	8.5	0.0
8.5	46.6	8.4	— 0.1
8.5	47.4	8.6	+ 0.1
8.5	47.2	8.5	0.0
8.5	46.7	8.5	0.0
8.5	47.4	8.6	+ 0.1
8.5	46.4	8.4	— 0.1
8.5	47.5	8.6	+ 0.1
8.5	46.7	8.5	0.0
8.5	47.4	8.6	+ 0.1

ZUSAMMENFASSUNG

Die leichte Bildung von innerkomplexen, wasserunlöslichen Thallium(III)-Oxinat und Dibromoxinat aus maskierten Thallium(III)Salzlösungen ermöglicht den Nachweis und die gravimetrische Bestimmung von Thallium. Diesbezügliche Arbeitsvorschriften werden angegeben.

SUMMARY

The ready formation of innercomplex, water-insoluble Thallium(III)-oxinate and Dibromoxinate from masked Thallium(III)Salt-Solutions permits the detection and gravimetric determination of Thallium. Procedures are described.

RÉSUMÉ

L'identification et la détermination gravimétrique du thallium trivalent (à l'état masqué) reposent sur sa facilité de former des sels complexes-internes avec l'oxine et la dibromooxine, insolubles dans l'eau. Des procédés sont décrits.

Eingegangen den 19. Mai 1948

DETERMINATION OF BERYLLIUM IN SILICATE ROCKS

by

E. B. SANDELL

School of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis, Minn. (U.S.A.)

In the method previously described for the determination of trace amounts of beryllium in silicates, a double fusion of the sample with sodium hydroxide was made and beryllium was then determined fluorimetrically in the filtrates with morin as reagent[1]. This procedure gives satisfactory results when applied to silicic rocks such as granites, but, as already pointed out, it is not suitable for basic rocks because of the retention of beryllium by iron, magnesium, and calcium in the fusion residue.

The method has now been improved so that it can be applied to basic rocks. The essential feature of the modified method is the elimination of iron, magnesium, calcium, and manganese in the following way. After the sample has been decomposed with hydrofluoric and sulphuric acids and brought into hydrochloric acid solution, mercaptoacetic (thioglycolic) acid is added, and an ammonium hydroxide precipitation is made. Aluminum and titanium, together with beryllium are thus precipitated, whereas the metals mentioned remain in solution. Ferrous iron forms a complex with mercaptoacetate which gives no precipitate with ammonia, and a separation of aluminum from iron based on this behavior has already been proposed by MAYR AND GEBAUER[2].

The ammonia precipitate is then subjected to double fusion with sodium hydroxide to bring beryllium into solution. Good recoveries of beryllium are thus obtained since the residue consists essentially only of titanium oxide and such amounts of iron as may have been coprecipitated. The results obtained in applying the proposed method to subsilicic rocks as represented by two diabases and to a synthetic solution simulating a basic rock, containing from 2 to 8 p.p.m. of added beryllium, are uniformly slightly low, the worst result corresponding to 80% recovery of beryllium. The average recovery in these samples corresponds to approximately 90%. Therefore, it seems reasonable to suppose that the method will give substantially correct values when applied to typical basic rocks in which the natural beryllium content is of the order of 1 p.p.m. as indicated by results of the analyses of composites. Although the method was developed with basic rocks especially in mind, it is believed to be more satisfactory than the previously described method for silicic rocks when results of the best accuracy are sought.

FLUORIMETRIC DETERMINATION

Morin is unexcelled as a reagent for the determination of trace quantities of beryllium. In the method described earlier, the fluorimetric comparison was made in ultraviolet radiation. By slight modification of conditions the comparison can as well be made in daylight, and in the interest of simplicity this procedure is used in the present method. At a sodium hydroxide concentration of 0.3 *N* the limit of detectability of beryllium is 0.02–0.03 γ in a volume of 20 to 25 ml when the solution is viewed axially in a 1.8 × 15 cm tube and comparison is made against a blank. The tubes are held vertically in front of a window and examined against a dark, shaded background. Even light from a cloudy sky is satisfactory for comparisons. The sensitivity of the beryllium-morin reaction falls as the hydroxyl-ion concentration increases. For this reason the filtrate from the second sodium hydroxide fusion of the ammonia precipitate is neutralized with acid before combining it with the first filtrate prior to the fluorimetric comparison. Since the sensitivity varies with the alkalinity, the sodium hydroxide concentration must be controlled, although reasonable variation is permissible. For example, 0.4 γ of beryllium in 0.24 *N* sodium hydroxide solution gives a fluorescence which is approximately as strong as that of 0.45 γ in 0.3 *N* hydroxide.

Aluminum has no effect except insofar as it reduces the alkalinity of the solution by aluminate formation. For the most accurate results aluminum should be added to the standards to give a concentration which is approximately the same as in the sample solution. For most rocks it may be assumed that the aluminum oxide content is 15% and the corresponding amount of aluminum may be added to the standards. Under the conditions described in the Procedure (a 0.4-aliquot of a 0.25 g sample) a rock containing 15% aluminum oxide would give a value 10 to 15% high for beryllium if the standards contained no aluminum. Accordingly, no significant error will result if the percentage of aluminum oxide in the sample lies between 10 and 20, as is usually the case, and the equivalent of 15% aluminum oxide is added to the standards.

The specificity of the morin reaction for beryllium has already been considered[3]. Observations made in the course of the present work confirm previous conclusions that other elements of igneous rocks do not give rise to a fluorescence in the final solution. Special attention was given to the possible fluorescence of scandium, which it was feared might find its way into the final solution in the present method. However, even when pyrophosphate (which greatly decreases the fluorescence of scandium) was omitted, there was no error (Nos. 9 and 10, Table I) and it may be concluded that no appreciable amount of this element escapes separation, whether in a basic rock or in a typical granite. The use of pyrophosphate in the procedure is probably not necessary, because virtually identical results were obtained in the analysis of some half-dozen rocks whether or not it was present. However, pyrophosphate is added as a precautionary measure to prevent any

References p. 95.

TABLE I

DETERMINATION OF BERYLLIUM IN SILICATE ROCKS

No	Sample	Be Present			Be Found			Percentage Recovery
		Original	Added	Total	First Fusion	Second Fusion	Total	
		P.p.m.	P.p.m.	P.p.m.	P.p.m.	P.p.m.	P.p.m.	
1	Synthetic solution[1]	—	0	—	0	0	0	—
2	,, ,, [2]	0	2	2	1.5	0.25	1.75	88
3	,, ,, [1]	0	2	2	1.25	0.4	1.65	83
4	,, ,,	0	2	2	—	—	1.8	90
5	,, ,, [2]	0	4	4	3.6	0.3	3.9	98
6	,, ,, [1]	0	4	4	3.0	0.75	3.75	94
7	,, ,,	0	4	4	—	—	4.0	100
8	,, ,,	0	8	8	5.5	1.5	7	88
9	Synthetic solution + 16 γ Sc	0	0	0	—	—	0	—
10	Granite A[3] + 0.006 % Sc	3.5	0	3.5	—	—	3.0	—
11	,, + 0.2 % La	3.5	0	3.5	—	—	3.0	—
12	,, + 0.3 % Zn	3.5	0	3.5	—	—	3.0	—
13	Granite B[4]	—	0	—	7.0	0.5	7.5	—
14	Diabase A[5]	—	0	—	1.3	0.5	1.8	—
15	,,	—	0	—	—	—	1.8	—
16	,,	1.8	4	5.8	4.5	1.1	5.6	95
17	,,	1.8	8	9.8	8.4	0.5	8.9	88
18	,, + 0.009 % Sc_2O_3	1.8	0	1.8	2.0	0.5	2.5	—
19	Diabase B[6]	—	0	—	0.7	0.4	1.1	—
20	,,	1.1	4	5.1	3.8	1.0	4.8	93
21	,,	1.1	4	5.1	—	—	5.0	98
22	,,	1.1	8	9.1	7.5	0.5	8.0	86
23	,,	1.1	8	9.1	—	—	7.5	80

[1] Composition in mg: 48 Al_2O_3, 38 Fe_2O_3, 25 MgO, 25 CaO, 0.6 MnO, 3 TiO_2, 1.2 P_2O_5, corresponding to 19 % Al_2O_3, 15 % Fe_2O_3, 10 % MgO, 10 % CaO, 0.25 % MnO, 1.2 % TiO_2, and 0.5 % P_2O_5, based on 0.25 g sample of rock. Solution evaporated with sulphuric and hydrofluoric acids.

[2] Calcium omitted.

[3] Percentage composition: SiO_2 71.2, Al_2O_3 15.0, Fe_2O_3 0.7, FeO 1.5, MgO 0.8, CaO 1.8, Na_2O 3.6, K_2O 4.6, TiO_2 0.3, P_2O_5 0.07, MnO 0.01.

[4] Percentage composition: SiO_2 76.8, Al_2O_3 13.2, Fe_2O_3 0.3, FeO 0.4, MgO 0.2, CaO 0.7, Na_2O 3.8, K_2O 4.5, TiO_2 0.1, P_2O_5 0.02, MnO 0.05.

[5] Percentage composition: SiO_2 52.7, Al_2O_3 14.5, Fe_2O_3 7.4, FeO 5.6, MgO 3.7, CaO 8.0, Na_2O 3.2, K_2O 1.1, TiO_2 1.8, P_2O_5 0.25, MnO 0.24, Cu 0.024.

[6] Percentage composition: SiO_2 46.9, Al_2O_3 21.0, Fe_2O_3 3.3, FeO 5.6, MgO 4.7, CaO 11.2, Na_2O 2.5, K_2O 0.3, TiO_2 1.1, P_2O_5 0.15, MnO 0.12.

fluorescence that would result in the unlikely event that an appreciable amount of scandium should be present in the final solution. Zinc does not give a fluorescence with morin in daylight, at least not in small quantities (No. 12).

Since the strength of the fluorescence of the beryllium-morin mixture slowly decreases on standing, standards should be prepared at the same time as the sample. The fluorescence intensity remains more constant at higher morin concentrations.

References p. 95.

At least 0.02 % Cr_2O_3 may be present in the sample. If much chromium (as chromate) is present in the final solution, results will be low because of absorption of ultraviolet radiation. In such a case it may be expected that satisfactory results can be obtained by reducing chromate in the sodium hydroxide leach before filtration, but this point has not been specifically investigated.

SPECIAL SOLUTIONS

Mercaptoacetic acid, at least 80% strength.

Wash solution. Dilute 10 ml of concentrated hydrochloric acid and 10 ml of concentrated ammonium hydroxide to 1 liter with water. Shortly before use, add 2 ml of mercaptoacetic acid which has been neutralized with ammonia to 100 ml of this solution.

Sodium pyrophosphate, saturated solution in water at room temperature. Filter to remove any suspended material.

Methyl orange indicator solution, 0.01%. Dilute the usual laboratory solution (0.1%) ten times with water.

Sodium hydroxide, 3.0 g in 100 ml of solution.

Sodium chloride solution (for addition to standards to make the composition the same as the sample solution.) Dissolve 3 g of sodium hydroxide in about 50 ml of water, add 1 ml of methyl orange solution, and neutralize with 1 : 1 hydrochloric acid, making the final adjustment with the sodium hydroxide solution if necessary, and dilute to 100 ml with water.

Aluminum sulphate, 0.05 g of Al_2O_3 per ml. Dissolve 32.6 g of $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ in water containing 2 ml of 6 *N* sulphuric acid and dilute to 100 ml. Filter if not entirely clear. Test the solution for beryllium by treating 0.5 ml with 5 ml of sodium hydroxide and 5 ml of sodium pyrophosphate, diluting to 20 ml, adding 0.2 ml of morin, and comparing against a similar blank solution. The fluorescence, if any, should be less than that of 0.05 γ of beryllium in the comparison solution.

Morin, 0.05 %. Dissolve 50 mg of solid in 100 ml of reagent-grade acetone.

Standard beryllium solution, 0.001%, or a lower concentration if preferred, in 0.2 *N* hydrochloric acid. Air-dried recrystallized beryllium sulphate tetrahydrate may be used as the source of beryllium ($BeSO_4 \cdot 4H_2O/Be = 19.7$).

PROCEDURE

Add 2 ml of 6 *N* sulphuric acid and 3 ml of hydrofluoric acid to 0.25 g of 100-mesh rock sample in a platinum dish or crucible. Evaporate to dryness on a hot plate and raise the temperature to expel the excess of sulphuric acid. Add 0.5 ml of 6 *N* sulphuric acid and a few milliliters of water, evaporate to dryness, and again drive off the free sulphuric acid. Treat the residue with 2 ml of concentrated hydrochloric acid and 20 ml of water and heat near the boiling point with stirring until complete or almost complete solution has been obtained. A turbidity due to barium sulphate or a small residue of quartz may be disregarded. Most of any insoluble material will be decomposed in the sodium hydroxide fusion to follow, but if there is reason to believe that appreciable amounts of minerals resistant to such treatment remain, the residue should be given appropriate treatment. Transfer the solution to a small beaker.

Ammonia precipitation. Add 1 : 1 ammonium hydroxide to the cold solution until a faint permanent precipitate is obtained and bring it into solution by the addition of a drop or two of hydrochloric acid. Heat to boiling. Disregard any precipitate formed on heating. Next add 2.5 ml of mercaptoacetic acid and then 1 : 1 ammonium hydroxide until a slight excess is present as indicated by odor or by spotting the solution on phenol red paper (distinct red color). Keep the mixture near the boiling point for a few minutes and the filter through a 9 cm paper of medium or coarse texture. Wash the precipitate with four 5 ml portions of hot wash solution and once with water. When much iron is present in the sample, the washed precipitate may not be entirely white, but this does not matter.

Open the filter paper and allow it to dry in the air overnight. Carefully scrape the dried precipitate from the paper with a spatula and transfer to a nickel crucible. Any small amount of precipitate remaining adhering to the paper may usually be neglected in the case of basic rocks with low beryllium contents. With silicic rocks it is safest to ignite (in platinum) the paper from which most of the precipitate has been removed and to add the ash to the nickel crucible.

Sodium hydroxide fusion. Add 0.75 g (5 pellets) of sodium hydroxide to the nickel crucible. It is advisable to weigh the 5 pellets of sodium hydroxide rapidly to be certain that the weight is within 10% of 0.75 g. If the difference is greater, allowance for the variation should be made later by adding a corresponding amount of sodium hydroxide to the standards. Heat gently at first to the fusion point of sodium hydroxide, keep at this temperature for a few minutes, and then heat to medium redness. Keep at the latter temperature for 10 minutes. Swirl the melt while it is cooling so that it will solidify as a shell on the walls of the crucible. When the contents are cold, add 13 ml of water and 2 or 3 drops of ethyl alcohol to reduce any manganate which may be present. Allow to stand for 15 to 30 minutes after the sodium hydroxide has dissolved. Transfer the solution to a small beaker.

Filter through a small (5 cm) retentive filter paper. It is best to refilter the first few millimeters of the solution to be certain that an entirely clear filtrate will be obtained. Catch the filtrate in a 50 ml volumetric flask. Wash with small portions of cold water totaling 8 or 9 ml. Ignite the paper and its contents (best in a platinum crucible) and fuse the residue in a nickel crucible as before with 5 pellets of sodium hydroxide. Extract the melt with water, filter, and wash as already described, but collect the filtrate and washings in a small beaker. Add 0.1 ml of methyl orange solution and neutralize with 1 : 1 hydrochloric acid. Combine the neutralized solution with the solution in the volumetric flask and dilute to the mark with water.

Fluorimetric comparison. Transfer 20 ml of the mixed solution to a 1.8 × 15 cm glass-stoppered flat-bottomed tube (capacity slightly greater than 25 ml) and add 5 ml of sodium pyrophosphate solution. Prepare a series of standards by taking 10 ml of sodium chloride solution, the volume of aluminum solution to furnish the amount of aluminum present in the 2/5 aliquot of the sample (in most cases it suffices to assume that the alumina content of the rock is 15% and to add the corresponding amount of aluminum to the standards), 10 ml of sodium hydroxide (or slightly different volume if the amount of sodium hydroxide in the sample aliquot is not exactly 0.3 g), 5 ml of sodium pyrophosphate solution, and suitable amounts of beryllium. For basic rocks the series 0, 0.05, 0.1 and 0.15 γ of beryllium is suggested, and for acidic rocks the series 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4 γ. Add 0.20 ml of morin solution to each tube and mix by inversion. Remove the stoppers and compare the fluorescences by examining the tubes axially in strong daylight against a dark background. If desired the approximate beryllium content of the aliquot can first be obtained by adding standard beryllium solution to a comparison tube until the fluorescence matches that of the sample tube. Then the final comparison is made by using a fresh aliquot and a series of standards, the number of which can now be small. If the beryllium content of the sample is 3 p.p.m. and greater, a 10 ml aliquot is sufficiently large; the volume of the final solution should then be increased to 20–25 ml by dilution with water.

SUMMARY

An improved method for the determination of traces of beryllium in silicate rocks is described, which can be applied to subsilicic as well as silicic types. Beryllium is separated, together with aluminum, from calcium, magnesium, manganese, and iron by ammonia precipitation in the presence of mercaptoacetic acid to keep iron in solution. The beryllium in the precipitate is brought into solution, and separated from titanium and small amounts of iron, and possibly other coprecipitated metals, by double fusion with sodium hydroxide. The final determination of beryllium is made fluorimetrically with morin.

RÉSUMÉ

L'auteur décrit une méthode pour doser les traces de glucinium dans les roches silicatées, pouvant être appliquée à divers silicates.

Le glucinium est séparé, en même temps que l'aluminium, du calcium, du magnésium, du manganèse et du fer, par l'ammoniaque, en présence d'acide thioglycolique pour maintenir le fer en solution.

Le glucinium précipité est mis en solution et séparé du titane, de traces de fer et éventuellement d'autres métaux coprécipités par double fusion avec l'hydroxyde de sodium.

On dose finalement le glucinium par fluorimétrie, en utilisant la morine comme réactif.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Verfasser beschreibt eine Methode zur Bestimmung von Berylliumspuren in Silikatfelsen, welche auf verschiedene Silikate angewandt werden kann. Beryllium wird zusammen

mit Aluminium, von Kalzium, Magnesium, Mangan und Eisen mit Hilfe von Ammoniak abgeschieden, und zwar in Gegenwart von Thioglykollsäure, damit das Eisen flüssig gehalten werden kann. Das gefällte Beryllium wird in Lösung gebracht und vom Titan und von Eisenspuren sowie eventuell von anderen mitgefällten Metallen durch Doppelschmelzung mit Natriumhydroxyd getrennt.

Die endgültige Bestimmung des Berylliums geschieht auf fluorimetrischem Wege unter Anwendung von Morin als Reagensmittel.

REFERENCES

[1] E. B. Sandell, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 12 (1940) 674.
[2] C. Mayr and A. Gebauer, *Z. anal. Chem.*, 113 (1938) 200.
[3] E. B. Sandell, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 12 (1940) 762.

Received April 26th, 1948

SUR LA SÉPARATION ANALYTIQUE DES ARSÉNIATES DE ZIRCONIUM EN VUE DU DOSAGE DE L'ARSÉNIC

par

M. JEAN

Paris (France)

I. INTRODUCTION

1. La séparation quantitative du zirconium par précipitation sous la forme d'arséniate de zirconium se fait en milieux d'acidité notable, de 2.5 à 2.75 N[1], qui pourrait être abaissée à 0.5 N selon certains auteurs[2].

2. L'acide phosphorique, d'autre part, peut être dosé pondéralement sous la forme du phosphate dizirconique P_2O_5, 2 ZrO_2, qui précipite comme le précédent en milieu acide. En présence d'un excès notable de réactif zirconique, la précipitation de ce composé est régulière et stoechiométrique, et se prête au dosage gravimétrique direct du phosphore, en particulier dans les scories Thomas, les fontes et les fers phosphoreux[3].

3. En vue du dosage de l'arsenic, je me suis proposé de rechercher si, par analogie avec le phosphate dizirconique, la séparation et le dosage de l'acide arsénique sous la forme d'arséniate de zirconium est quantitative et stoechiométrique. Une telle méthode, opérant en milieu acide, serait en effet avantageuse dans le cas de l'analyse de certains produits technologiques, par exemple les pigments de peintures toxiques antifouling.

II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

4. Des quantités variables d'arséniate de sodium (sous la forme d'une liqueur environ N/25 de ce sel), sont précipitées au moyen du nitrate de zirconium (solution à 17.20 g/l de ce sel); les titres de ces liqueurs sont déterminés exactement d'autre part.

Le milieu comporte une acidité chlorhydrique 2.75 N.

Après ébullition, le précipité est filtré, calciné et pesé sous forme de ZrO_2.

Dans le liquide de filtration, l'arséniate est dosé sous forme d'arséniate-ammoniaco-magnésien.

Bibliographie p. 99.

5. Le Tableau I comporte les variations du rapport As_2O_5/ZrO_2, qui serait théoriquement:

1.865 pour As_2O_5/ZrO_2;
0.933 pour $As_2O_5/2\ ZrO_2$;
ou 1.24 selon la formule classique $(AsO_4)_4Zr_3$, ou $2\ As_2O_5/3\ ZrO_2$.

TABLEAU I

Mis en œuvre (g)		$\frac{As_2O_5}{ZrO_2}$	ZrO_2 précipité	As_2O_5 précipité	$\frac{As_2O_5}{ZrO_2}$
As_2O_5	ZrO_2	en œuvre	(g)	(g)	précipité
0.096	0.038.4	2.5	0.028.5	0.023.7	0.83
0.072	0.038.4	1.88	0.017	0.021.1	1.245
0.060	0.038.4	1.56	0.01	0.019.9	1.998
0.048	0.038.4	1.25	0.006	0.015.9	2.65
0.048	0.053.8	0.89	0.013	0.013.7	1.05
0.048	0.076.9	0.62	0.027	0.021.4	0.78
0.048	0.115.3	0.41	0.032	0.035.15	1.10
0.048	0.153.7	0.31	0.036	0.037.7	1.04
0.048	0.192.2	0.25	0.053	0.042	0.79
0.048	0.230.6	0.21	0.058	0.037	0.63

Les rapports observés évoluent dans le sens de l'augmentation en ZrO_2 combiné, à mesure qu'augmente l'excès de réactif zirconique mis en œuvre. Cet excès, même notable, est toutefois impuissant à rendre complète la précipitation de l'arsenic.

6. En milieu d'acidité variable, la précipitation est la meilleure en acidité 2.75 N (Tableau II).

TABLEAU II

Mis en œuvre (g)			Pesé ZrO_2	As_2O_5 Combiné	$\frac{As_2O_5}{ZrO_2}$
Acidité	As_2O_5	ZrO_2			
1.3 N	0.048	0.153.7	Pas de précipité		
2.75 N	0.048	0.153.7	0.062	0.044	0.71
5 N	0.048	0.153.7	0.047	0.045	0.95
8 N	0.048	0.153.7	0.055	0.044	0.8
2.75 N 8 $ClNH_4$	0.048	0.153.7	0.074	0.0562	0.76

7. L'addition de doses massives de chlorure d'ammonium augmente la quantité d'arsenic précipitée, et peut rendre la précipitation totale. La composition du précipité reste toutefois variable (Tableau III).

A noter qu'en milieu d'acidité propice (2.75 N), si le volume du milieu est augmenté (dilution à 300 ml environ), la précipitation n'est cependant plus que partielle.

Bibliographie p. 99.

TABLEAU III

(ACIDITÉ 2.75 N ET 15 g $ClNH_4$)

Mis en œuvre		Pesé	As_2O_5
As_2O_5	ZrO_2	ZrO_2	ZrO_2
0.056.2	0.153.7	0.046	1.2
0.112.5	0.307.5	0.146	0.77
0.140.6	0.385.4	0.217	0.65
0.168.6	0.461.2	0.265.5	0.63
0.225	0.615	0.352	0.63
0.033.2	0.385.4	0.046	0.72
0.071	0.385.4	0.102	0.69
0.107	0.385.4	0.151	0.70

8. Ainsi il apparaît que les arséniates de zirconium formés dans la précipitation de l'acide arsénique au moyen d'un excès de réactif zirconique, ne répondent pas à une formule de constitution définie, et qu'il est difficile d'obtenir une insolubilisation régulière et complète de l'arsenic sous cette forme.

RÉSUMÉ

La constitution de l'arséniate de zirconium, obtenu dans la précipitation de l'acide arsénique au moyen d'un sel de zirconium employé en excès, en milieu chlorhydrique, ne répond pas à une formule unique, telle que $(AsO_4)_4 Zr_3$; la constitution du précipité, fonction des proportions relatives des constituants mis en œuvre, fait apparaître une proportion de zircone combinée d'autant plus élevée que la dose de celle-ci mise en œuvre est plus élevée.

Le composé de rapport As_2O_5/ZrO_2 ne se forme pas, sinon très exceptionnellement. La constitution $As_2O_5/2ZrO_2$ n'apparaît pas nettement, la teneur en zircone combinée dans le composé arsénié atteignant le rapport $As_2O_5/3\ ZrO_2$.

La précipitation de l'arsenic sous la forme d'arséniates de zirconium est difficilement rendue totale.

Du point de vue analytique, la précipitation de l'arsenic sous la forme envisagée ne paraît donc pas à retenir utilement.

SUMMARY

The constitution of zirconium arsenate obtained by precipitation of arsenic acid by means of an excess of a zirconium salt, in hydrochloric acid solution, has not a definite formula such as $(AsO_4)_4Zr_3$; the composition of the precipitate depends on the original relative proportion of the constituents, and the proportion of combined zirconia increases when increasing amounts of this are used. The product of the formula As_2O_5/ZrO_2 is produced very rarely, if at all. The compound $As_2O_5/2ZrO_2$ is not definitely produced, the combined zirconia in the arsenate approaching the ratio $As_2O_5/3ZrO_2$. The complete precipitation of arsenic in the form of arsenates and zirconium is difficult to realise. From this analytical point of view, precipitation of arsenic in this form cannot be recommended.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Zusammensetzung des Zirkonarsenats, das bei der Präzipitation von Arsensäure durch Überschuss Zirkonsalz in salzsaurem Milieu erhalten wird, entspricht nicht einer einheitlichen

Bibliographie p. 99.

Formel, wie z.B. $Zr_3(AsO_4)_4$; die Zusammensetzung des Niederschlags, die eine Funktion des Verhältnisses der anwesenden Komponenten ist, hat einen desto höheren Gehalt an gebundenem Zirkon, je höher die davon anwesende Menge ist.

Die Verbindung der Formel As_2O_5/ZrO_2 entsteht nicht, oder höchstens in Ausnahmefällen. Die Zusammensetzung $As_2O_5/2\,ZrO_2$ tritt nicht deutlich auf, da der Zirkongehalt in der Arsenverbindung den Wert $As_2O_5/3\,ZrO_2$ erreicht.

Die Präzipitation von Arsen als Zirkonarsenat ist schwer vollständig zu erreichen.

Vom analytischen Standpunkt betrachtet, ist also die Präzipitation von Arsen in dieser Form nicht zweckmässig.

BIBLIOGRAPHIE

[1] W. C. Schumb et E. J. Nolan, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 9 (1937) 371–373.
[2] A. Claassen, J. Visser, *Rev. trav. chim.*, 62 (1943) 172–176.
[3] R. Stumper et P. Mettelock, *Compt. rend.*, 224 (1947) 122; *Bull. soc. chim. France*, 14 (1947) 674–676.

Reçu le 21 avril 1948

DOSAGE DU CUIVRE, DU MERCURE ET DE L'ARSÉNIC EN PRÉSENCE PRÉDOMINANTE DU FER

par

M. JEAN

Paris (*France*)

Le présent travail a pour objet la détermination du cuivre, du mercure et de l'arsenic, en présence d'ocres; il s'agit, de manière plus précise, de l'analyse technologique de certaines peintures sous-marines toxiques (peintures antifouling).

Bien qu'il soit déjà résolu par de nombreuses techniques, ce problème est ici abordé de nouveau, dans le dessein de proposer des méthodes rapides, opérant chacun des dosages sur des prises d'essais séparées, en même temps que précises et fidèles.

PRINCIPES DES MÉTHODES

Déterminations du cuivre. Les techniques classiques sont de deux ordres principaux.

a. Le pigment est fondu au moyen d'un mélange oxydant de carbonates et de nitrates alcalins. Le résidu de reprise aqueuse étant attaqué en milieu acide, le cuivre est dosé par électrolyse.

b. Après séparation du mercure sous forme de chlorure de mercure-I au moyen de l'hypophosphite de sodium, le cuivre est séparé en milieu alcalin; il est enfin dosé par électrolyse, après redissolution de l'oxyde cuivrique en milieu acide[1].

La méthode proposée, qui fait appel à la salicylaldoxime, déjà employée pour le dosage du cuivre dans les aciers[2], permet le dosage direct du cuivre sans séparations préalables.

Déterminations du mercure. Deux méthodes sont d'usage classique:

a. Séparation par l'hydrogène sulfuré, redissolution du sulfure de cuivre par l'acide nitrique, puis du sulfure de mercure par l'eau régale[3]; dans ce dernier milieu, dosage cyano-argentimétrique selon DENIGÈS.

b. Séparation du chlorure de mercure-I par l'hypophosphite de sodium en présence de peroxyde d'hydrogène (**FOERSTER**[2], **BRÉMOND**[4]), dosage pondéral

Bibliographie p. 107.

sous forme de chlorure de mercure-I, ou, après redissolution, dosage cyano-argentimétrique.

L'une et l'autre méthodes ne sont pas exemptes de causes d'erreurs: séparation défectueuse, lors de l'attaque des sulfures, du cuivre et du mercure, perturbation du dosage cyano-argentimétrique par le reliquat éventuel de cuivre, pour la première; réduction partielle du mercure à l'état métallique, d'où chiffres erronés par défaut dans la méthode pondérale, ou au contraire réduction incomplète du sel mercurique, d'où pertes en mercure, pour la seconde.

La méthode proposée comporte la précipitation du reineckate de mercure, selon MAHR[5]; ce composé est pesé directement. Le dosage volumétrique du chrome combiné peut être fait par iodométrie. La voie pondérale directe, plus simple, s'est toutefois montrée très suffisante et évite la complication de ce dosage iodométrique.

Déterminations de l'arsenic. La méthode généralement utilisée consiste à doser l'arsenic après la fusion aux carbonates et nitrates alcalins. L'arséniate est ensuite déterminé volumétriquement par la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD, soit directement, soit après séparations sous forme d'arséniate ammoniaco-magnésien.

Selon une seconde technique, (FOERSTER[1]), après séparation du mercure et du cuivre, l'arsenic est séparé sous forme de sulfure; l'arséniate étant ensuite précipité par la mixture magnésienne, et l'on dose l'arséniate ammoniaco-magnésien par voie acidimétrique.

Enfin, une méthode consiste, après attaque du pigment par la potasse, à réduire un milieu acide par l'anhydride sulfureux, et à titrer par iodométrie.

Le procédé étudié consiste à précipiter directement l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien, selon la méthode employée dans l'analyse des minerais de fer et de manganèse. L'arsenic pentavalent est ensuite dosé par iodométrie, après réduction au stade arsénieux par le chlorure stanneux (Mlle S. TRIBALAT[6]).

MODES OPÉRATOIRES

Mener un essai témoin pour chacun des dosages.

DOSAGE DU MERCURE

Prise d'essai: 0.4 g à 2 g (de manière à opérer sur 20 à 40 mg de mercure).

Attaque: 15 ml d'acide chlorhydrique (1.19) et 1 à 2 gouttes d'acide chlorique. Chauffer aussi peu que possible pendant l'attaque. Terminer par une rapide ébullition pour chasser le chlore. Diluer par 20 ml d'eau. Filtrer, laver à l'eau tiède.

Ajouter 150 ml d'eau environ. Chauffer à 85° (thermomètre). Ajouter lentement 50 ml de réactif de Reinecke froid (Solution aqueuse de ce sel à 10 g/l). Après l'addition du réactif, chauffer pour ramener la température à 85–90°, et laisser digérer 15 min à cette température. Laisser refroidir et déposer. Filtrer sans tarder,

Bibliographie p. 107.

le liquide étant à 50° environ, sur creuset filtrant taré. Laver à l'eau tiède. Sécher à 100–110°. Peser.

Coefficient de transformation du Reineckate de mercure en mercure: 0.2396.

Dosage volumétrique. Le précipité lavé est dissous au moyen de 0.2 à 0.5 g de cyanure de potassium avec un peu d'eau; s'aider pour laver le creuset filtre de 2 à 3 ml de solution environ normale d'acide chlorhydrique pour dissoudre une trace éventuelle d'hydroxyde de chrome. Après lavage, diluer à 100 à 200 ml environ, ajouter, pour 100 ml de solution, 3 ml d'acide sulfurique (1.83) et 3 g de bromate de potassium. Porter à l'ébullition 15 min pour oxyder le chrome; pour de fortes quantités de mercure, ajouter deux gouttes d'une solution de sulfate de nickel à 100 g/1. Après achèvement de l'oxydation, remplacer l'eau évaporée, ajouter 5 à 7 g de sulfate d'ammonium, puis 5 à 6 ml de solution environ normale d'acide chlorhydrique. Porter à l'ébullition 10 à 30 min pour détruire le bromate, en s'assurant de la complète élimination du brome au moyen d'un papier iodo-amidonné. Après refroidissement, ajouter 1 à 2 g d'iodure de potassium, et titrer l'iode libéré au moyen d'une liqueur décinormale de thiosulfate de sodium, en présence d'empois d'amidon ajouté en fin d'opération.

$$1 \text{ ml } 3\ S_2O_3Na_2\ N/10 = 3.3435 \text{ mg Hg}$$

DOSAGE DU CUIVRE, PROCÉDÉ A LA SALICYLALDOXIME

Prise d'essai: 0.5 g. Attaque par 25 ml d'acide nitrique (1.33) au 1/2. Ebullition. Compléter à 200 ml (fiole jaugée) et prélever 25 à 50 ml du liquide clair (selon teneur en cuivre). Diluer à 400 ml environ. Ajouter 25 ml de solution d'acide tartrique au 1/2. Neutraliser par l'ammoniaque. Acidifier par 10 ml d'acide acétique, verser 50 ml de réactif à la salicylaldoxime. Repos 2 heures. Filtrer sur creuset de verre taré et laver à l'eau froide ou tiède. Sécher à 100–110°, peser.

Cœfficient de calcul du complexe salicylaldoxime en cuivre: 0.1894.

Réactif salicylaldoxime. Dissoudre 1 g de salicylaldoxime dans 10 ml d'alcool éthylique à 95°. Etendre avec 90 ml environ d'eau à 80°. Compléter à 100 ml après refroidissement.

Autre formule équivalente:

Dissoudre 2 g d'aldéhyde salicylique dans 8 ml d'alcool éthylique, dissoudre d'autre part 1.27 g de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 2 ml d'eau. Mélanger et diluer avec 15 ml d'alcool. Verser le tout dans 200 ml d'eau portée à 80° environ, compléter après refroidissement à 250 ml.

DOSAGE DE L'ARSENIC

Prise d'essai: 2 g. Attaque par 30 ml d'acide nitrique fumant (1.49). Après attaque, chauffer jusqu'à disparition des vapeurs nitreuses et ajouter 30 ml d'acide sulfurique (1.83) au demi (en volumes). Evaporer à fumées blanches. Après refroidissement, reprendre par 100 ml d'eau froide et chauffer pour dissoudre les sels. Refroidir et transvaser dans une fiole jaugée de 200 ml.

Filtrer sur filtre sec et prélever 50 ml de ce liquide (correspondant à 0.5 g d'attaque). Ajouter 5 g d'acide citrique cristallisé et 50 ml d'ammoniaque (0.925). Laisser refroidir et précipiter par la mixture magnésienne [*]. Agiter pour favoriser la formation du précipité et laisser déposer 18 à 24 heures.

Filtrer, laver le filtre et le précipité à l'eau ammoniacale (ammoniaque (0.925) étendue de 2 volumes d'eau) contenant un cristal d'acide citrique.

Dosage pondéral. Sécher le précipité, le détacher aussi complètement que possible du filtre, remettre ce dernier dans l'entonnoir et dissoudre le peu de précipité ayant pu rester par l'acide nitrique (1.33) en recevant le liquide dans un creuset de porcelaine taré. Evaporer à sec, et ajouter la portion principale du précipité. Calciner très lentement en commençant à basse température. Peser.

$$\mathrm{As\%} = \frac{\mathrm{As_2\,O_7\,Mg_4} \cdot 0.4841 \cdot 100}{0.5} = \mathrm{As_2\,O_7\,Mg_2} \cdot 96.82$$

Remarques. 1. Le précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien est insoluble dans l'eau ammoniacale de concentration indiquée.

2. On peut également recueillir l'arséniate ammoniaco-magnésien sur gooch et calciner à 800–900°.

Dosage volumétrique. Dissoudre le précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien sur filtre au moyen de 20 ml d'acide sulfurique (1.83) au 1/4. Compléter à 100 ml. Prélever une partie aliquote (10 à 25 ml).

Opérer selon le procédé de Mlle S. TRIBALAT[6].

PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'étude des modes opératoires a été menée à l'aide de mélanges préparés d'oxydes de fer, de cuivre, de mercure et d'anhydride arsénieux, de teneurs par suite connues, et en outre à l'aide de quatre échantillons de pigments de peintures, ces derniers ayant été analysés par les procédés classiques.

Remarques relatives au dosage du mercure sous forme de Reineckate: La méthode de précipitation du Reineckate, ou chromi-diammonio-tétrathiocyanate mercurique permet la séparation et le dosage directs du mercure, sans que les autres éléments (à l'exception du cuivre monovalent, de l'argent, de l'or et du thallium) gênent; les sels cuivriques en particulier ne perturbent pas le dosage.

Le mode opératoire indiqué par l'auteur (MAHR[5]) est le suivant:

La solution mercurique est amenée à une acidité environ demi-normale; il importe en outre que la quantité de mercure à doser ne soit pas supérieure à

---

[*] Mixture magnésienne: dissoudre 55 g de chlorure de magnésium cristallisé et 70 g de chlorure d'ammonium dans 650 ml d'eau, étendre à 1 litre avec de l'ammoniaque (0.925).

Bibliographie p. 107.

50 mg (j'ai constaté expérimentalement que cette teneur doit être ramenée à 35 à 40 mg, afin que la précision soit rigoureuse).

Dans la solution chauffée sous réfrigérant à reflux au bain-marie bouillant, ajouter goutte à goutte la solution de sel de Reinecke fraîchement préparée et légèrement acidifiée par l'acide chlorhydrique (50 mg de sel par 10 mg de mercure). Enlever du bain-marie deux ou minutes après la précipitation, laisser reposer et refroidir, et filtrer encore tiède (60° environ) sur creuset, puis laver à l'eau tiède. On peut en outre laver à l'alcool; sécher à l'étuve à 105–110° et peser.

Le composé sec renferme 23.96% de mercure. Les valeurs obtenues par pesée directe seraient des plus satisfaisantes; pour des doses relativement élevées de mercure (35 à 50 mg) les résultats pourraient cependant être de 0.5 à 1% trop forts.

La technique ainsi décrite m'a donné des résultats parfois aberrants. C'est ainsi que, dans des milieux sensiblement demi-normaux en acide chlorhydrique, et en opérant à l'ébullition sous réfrigérant ascendant, j'ai obtenu, pour des quantités de mercure variant de 10 mg à 40 mg, des chiffres fortement erronés par défaut. Inversement, pour des doses de mercure de l'ordre de 40 à 60 mg, les résultats étaient erronés par excès.

L'acidité du milieu a une influence considérable. Dans les essais suivants, on a opéré uniformément à l'aide de 25 ml de mercure; le réactif (soit 50 ml) a été ajouté dans le liquide porté à 90–95°, puis la température ramenée à cette valeur après addition du réactif; filtration sur creuset no. 3.

Milieu normal en ClH: trouvé Hg = 0.0249 g
Milieu N/2 „ „ : „ „ = 0.0254 „
Milieu N/4 „ „ : „ „ = 0.02515 „
Milieu N/8 „ „ : le précipité colloïdal passe au travers du creuset.

La température du liquide auquel on ajoute le réactif froid en vue de la précipitation ne doit d'autre part pas dépasser 95°, faute de quoi les chiffres sont erronés par défaut; dans ces conditions, il est inutile d'opérer sous réfrigérant reflux. Inversement, cette température ne doit pas être inférieure à 80°, au-dessous de ce chiffre, le précipité colloïdal passe au travers des filtres.

Le mode opératoire de la précipitation, tel que je l'applique maintenant, avec succès constant, est le suivant:

Le liquide, ne contenant pas plus de 40 mg de mercure, est dilué à 100–200 ml; son acidité est amenée à être environ N/2, ou intermédiaire entre N et N/4 en acide chlorhydrique. Chauffer à feu nu à 85° (vérifier au thermomètre); ajouter lentement 50 ml de réactif froid* (solution claire à 10 g de sel de Reinecke par litre, sans acide chlorhydrique). Après l'addition de réactif, chauffer pour ramener la température entre 85 et 90° (ne pas dépasser 92°), retirer du feu, laisser déposer et refroidir. Filtrer sur creuset no. 3, la température étant ramenée à 60° environ.

---

* Si le réactif était chauffé à 90° au préalable, le chrome serait réduit, dans le cas de la présence éventuelle d'acides cyaniques.

Bibliographie p. 107.

Le tableau permet de comparer cette méthode aux méthodes jusqu'ici classiques.

Remarques sur le dosage de l'arsenic. La méthode de dosage de l'arsenic doit autant que possible être simple et rapide; il est en outre souhaitable qu'elle soit spécifique de l'arsenic, et en particulier qu'avec ce dernier élément elle ne mesure pas également le phosphore, dont les ocres peuvent éventuellement contenir de petites quantités.

La méthode classique d'attaque oxydante par les carbonates et le nitrate de potassium, suivie ou non d'une séparation de l'arséniate ammoniaco-magnésien, avec dosage final argentimétrique selon CHARPENTIER-VOLHARD, outre qu'elle est longue, pénible et d'une fidélité qui laisse à désirer, n'est pas à l'abri de ce reproche relatif au phosphore. Les techniques telles que celles de FOERSTER[1], qui réalisent la séparation de l'arsenic par l'hydrogène sulfuré, si elles éliminent bien le phosphore, restent cependant longues, pénibles et par suite d'une fidélité douteuse.

Enfin, dans les méthodes de réduction de l'arséniate par l'acide sulfureux, on sait que les conditions d'acidité, qui doivent être strictement respectées, rendent ce dosage d'une précision aléatoire (GROS[7]). En définitive, ces techniques conduisent parfois, vu les conditions opératoires, à des résultats aberrants. On en trouvera dans le tableau quelques exemples pris parmi beaucoup d'autres observés au cours de ce travail.

Aussi a-t-il paru préférable de séparer directement l'arsenic sous forme d'arséniate ammoniaco-magnésien en milieu citraté, méthode employée dans l'analyse des minerais de fer et de manganèse: cette précipitation est directe et rapide et ses résultats sont fidèles.

Si l'on désire ensuite doser différentiellement l'arsenic, des techniques telles que celles de TABOURY ET AUDIDIER[8] et de S. TRIBALAT[6], spécifiques de l'arsenic peuvent être appliquées au liquide de redissolution de l'arséniate ammoniaco-magnésien. La préférence a été accordée à la seconde de ces techniques, qui, à l'expérience, s'est montrée la plus précise et la plus fidèle. En principe, l'arséniate étant réduit à l'état d'arsénite, ce dernier est titré iodométriquement en milieu alcalin.

En vue d'éviter la précipitation de l'arséniate ammoniaco-magnésien en milieu alcalin ammoniacal, qui paraissait *a priori* peu compatible avec la présence de fortes quantités de fer, il avait tout d'abord été tenté de séparer l'arsenic en milieu *acide* sous forme d'arséniomolybdate d'ammonium.

Le mode opératoire suivant permet de séparer quantitativement l'arsenic dans ces conditions: A la solution d'arséniate, ajouter 20 ml de tampon acéto-acétique (6.5 ml d'acide acétique et 275 g d'acétate de sodium par litre) 15 ml de solution saturée à froid de molybdate d'ammonium, et 20 ml de solution de chlorure d'ammonium à 250 g/l. Porter à l'ébullition. Laisser déposer. Filtrer. Laver à l'eau chargée de quelques gouttes du tampon acéto-acétique.

Le précipité peut être redissous par l'ammoniaque, l'arsenic précipité sous forme d'arséniate ammoniaco-magnésien, puis dosé iodométriquement. Le précipité d'arséniomolybdate d'ammonium se présente comme un sel de la série 24 dégradé, soit en As_2O_5, 17 à 20 MoO_3*.

TABLEAU I

Echantillons No.	Hg %			Cu %		As %		
	a	b	c	d	e	f	g	h
1	9.12	9.53	9.52	26.5	27	8.55–8.12	8	8.4 –8.6
2	4	4.3	4.03	24	24.5	6.25	6.5	6.78–6.82
3	8.9	9.15	9.08	13.6	13.7	7.3	7.25	7.85–7.74–7.6*
4	3.8	4	3.8	13.7	13.9	6.3	6	6.5 –6.2 –6.3*

a. Dosage cyanoargentimétrique après séparation de ClHg
b. Dosage pondéral ClHg
c. Dosage Reineckate
d. Dosage électrolytique
e. Dosage salicylaldoxime
f. Charpentier Volhard après attaque aux carbonates-nitrates et séparation arséniate ammoniaco-magnésiun.
g. Méthode de séparation de l'arsenic, type Foerster, *loc. cit.*).
h. Méthode directe proposée, pondérale, arséniate ammoniacomagnésien.
* Dosage iodométrique.

Ce mode opératoire n'est toutefois pas applicable au liquide d'attaque, vu la présence du fer, qui précipite par hydrolyse en milieu acéto-acétique. Tous les essais tentés en vue de séparer quantitativement l'arsenic, sous forme d'arséniomolybdates ou d'arséniotungstates d'ammonium ou d'amines (pyridine, α aminopyridine), et en milieu d'acidité élevée de manière à tenir le fer en solution, ont échoué.

C'est donc la simple séparation en milieu ammoniacal citraté, sous forme d'arséniate ammoniacomagnésium, qui a été retenue**.

Cette méthode a toujours conduit à des résultats plus reproductibles et beaucoup mieux groupés, que les méthodes de fusion aux carbonates, ou de séparation du sulfure d'arsenic. Sans doute faut-il rattacher ce résultat à la plus grande simplicité du mode opératoire.

---

* La constitution et la formation des arsénio-molybdates et arséniotungstates est étudiée en particulier dans les mémoires, désormais classiques, de Kehrmann[9], de Rosenheim-Traube[10] et de Miolati[11] pour les composés molybdiques, et de Kehrmann et Ruttimann[12] et de Rosenheim-Jaenicke[13] pour les composés tungstiques. La tendance des composés molybdiques à l'hydrolyse est particulièrement nette, et la constitution trouvée résulte bien d'une dégradation de l'hétéropolyacide sous l'influence de la faible acidité du milieu tamponné.

** La réaction classique de l'arséniomolybdate d'ammonium en milieu fortement nitrique (D. Bézier[14]) ne nous a pas permis de séparer quantitativement l'arsenic.

RÉSUMÉ

Sont proposées et étudiées des méthodes en vue du dosage du cuivre, du mercure et de l'arsenic, en présence de fer en quantité prépondérante. Ce problème se pose en analyse technologique, dans l'exemple des pigments de peinture sous-marines toxiques.

Ces méthodes sont choisies de manière à simplifier, ou même à éviter, toute séparation préalable; elles opèrent chacun des dosages sur prises d'essais séparées.

Le mercure est dosé sous forme de Reineckate. Le cuivre au moyen de la salicylaldoxime. L'arsenic est séparé sous forme d'arséniate ammoniacomagnésien, puis dosé sélectivement par iodométrie.

SUMMARY

Methods are recommended for the determination of copper, mercury and arsenic, in the presence of a preponderance of iron. This problem arises in technological analysis, for example, of pigments used for antifouling marine paints.

These methods are chosen so as to simplify or even to avoid preliminary separation; a separate weight of sample is taken for each determination.

Mercury is determined as the Reineckate, and copper by means of salicylaldoxime. Arsenic is separated as the ammonium magnesium arsenate, then determination selectively by iodometry.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden Methoden zur Bestimmung von Kupfer, Quecksilber und Arsen bei Anwesenheit von Eisen in überwiegender Menge vorgeschlagen und untersucht. Dieses Problem taucht bei der technologischen Analyse auf, so z.B. bei den giftigen Pigmenten der Unterwasserfarben.

Die Methoden wurden so ausgesucht, dass jede vorhergehende Trennung vereinfacht, oder sogar vermieden wird; alle Bestimmungen werden in gesonderten Proben ausgeführt.

Quecksilber wird als Reineckat bestimmt, Kupfer mit Hilfe von Salicylaldoxim. Arsen wird als Ammoniummagnesiumarsenat abgeschieden, und danach selektiv jodometrisch bestimmt.

BIBLIOGRAPHIE

[1] P. Foerster, *Ann. chim. anal.*, 13 (1931) 225.
[2] M. Jean, *Bull. soc. chim. France*, 10 (1943) 201.
[3] F. P. Treadwell, 4e Ed. Française T. II (Dunod 1925) p. 183 Manuel de Chimie Analytique.
[4] H. Brémond, *Arch. méd. pharm. navales*, 122 (1932) T 277.
[5] C. Mahr, *Z. anal. Chem.*, 108 (1936) 241.
[6] Mlle S. Tribalat, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 149.
[7] D. Gros, *Bull. soc. chim., France*, 8 (1941) 521.
[8] F. Taboury, H. Audidier, *Bull. soc. chim., France*, 1 (1934) 1570.
[9] Kehrmann, *Z. anorg. Chem.*, 7 (1894) 406.
[10] Rosenheim et Traube, *Z. anorg. Chem.*, 1 (1915) 75.
[11] Miolati, *J. prakt. Chem.*, 77 (1908) 417.
[12] Kehrmann et Ruttimann, *Z. anorg. Chem.*, 22 (1900) 288.
[13] Rosenheim et Jaenicke, *Z. anorg. Chem.*, 101 (1918) 215, 235, 269.
[11] Mlle D. Bézier, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 115.

Reçu le 21 avril 1948

THE DETERMINATION OF ALUMINIUM BY THE AMMONIUM BENZOATE METHOD

AN INVESTIGATION INTO FACTORS AFFECTING THE SEPARATION AND ESTIMATION OF ALUMINIUM AND BERYLLIUM

by

G. H. OSBORN AND A. JEWSBURY
Analytical Department, The British Drug Houses, Ltd., Poole, Dorset (England)

Ammonium benzoate was proposed as long as 1934[1] for the precipitation and isolation of aluminium in the presence of other ions of the third group and the alkaline earth ions. It was claimed that this method gave a rapid and simple procedure for the separation of iron, aluminium and chromium from other cations of the third and fourth groups and that co-precipitation was much less than that which occurs with the ammonium hydroxide method. In precise analysis, however, a double precipitation was recommended. Recently, interest in this method has been revived by a paper[2] in which the method has been more fully investigated and adapted for the separation of aluminium from cobalt, chromium, nickel and zinc; more recently still, another author[3] has proposed an adaptation of the method in which iron is first reduced to the ferrous state by thioglycollic acid, in which state iron yields no precipitate and thus does not interfere with the determination of the aluminium. It was, however, clear that some co-precipitation or at least adsorption of the iron takes place and also that titanium, tri-valent chromium and vanadium interfere*. The present authors became interested in the procedure because it was thought that it might provide a useful method for the separation and determination of aluminium and beryllium in the presence of each other, since it had been stated[3] that many bivalent metals did not give precipitates with ammonium benzoate. KOLTHOFF *et al*[1] had, however, stated that beryllium and certain other bivalent elements gave a partial precipitation with ammonium benzoate. An investigation into the possibility of such a separation was, therefore, carried out, details of which are given below.

---

* While the present paper was going to press, the attention of the authors was drawn to another paper[6] which has recommended the use of ammonium benzoate in qualitative analysis for the separation of the iron group metals in the presence of phosphorus. Comparisons show that ammonium benzoate has the advantage in that it gives lower co-precipitation of the other metals than by any other method of separation.

EXPERIMENTAL WORK

0.5 g $BeSO_4.4H_2O$ (AnalaR) was weighed out into a 600 ml beaker and about 200 ml of distilled water, 10 ml of conc. hydrochloric acid and 2 ml of bromophenol blue indicator (B.D.H.) solution were added. The temperature of the solution was raised to about 80° C and 20 ml of a 10% w/v ammonium acetate solution was added followed by 20 ml of a 10% w/v ammonium benzoate solution. Ammonium hydroxide was added very slowly from a drop bottle with constant stirring until the indicator turned to the red-blue colour characteristic of p_H 3.5 to 4.0. The solution was boiled for two minutes but no precipitate was obtained. The solution was then placed for half-an-hour on a water bath, at the end of this period it was found that no precipitation of beryllium had occurred. This was contrary to the findings of KOLTHOFF *et al*[1], but the p_H conditions had been carefully controlled as recommended by SMALES[2] whereas KOLTHOFF *et al* did not control the p_H closely. Ammonia was then added drop by drop until the beryllium started to precipitate; the p_H at this point was checked electrometrically and found to be 6.6 at 20° C. Under the same conditions a solution of $Al(NO_3)_3.9H_2O$ gave complete precipitation of the aluminium at p_H 3.5 to 4.0.

In an attempt selectively to precipitate aluminium in the presence of beryllium by the use of ammonium benzoate, 0.5 g $BeSO_4,4H_2O$ and 0.5 g $Al(NO_3)_3.9H_2O$ were weighed out into a 600 ml beaker and submitted to the procedure described. This time, however, ammonia was added slowly with stirring until a precipitate just formed. Then the solution was boiled for two minutes to obtain a granular precipitate before the p_H was finally adjusted to between 3.5 to 4.0. The precipitate after boiling for a further two minutes was placed for half-an-hour on a water bath and the solution was filtered through a Whatman No. 41 filter paper and washed with 300 ml of a hot wash solution containing 10 g of ammonium benzoate and 20 ml of glacial acetic acid per litre ($p_H = 3.8$). The precipitate was dried, burnt off at 1100° C and weighed. Ammonium hydroxide was added to the boiling filtrate until a precipitation was obtained and this was filtered, washed, burnt off and weighed. The recovery of beryllium was 69 mg of BeO out of 73 mg BeO added which represented a loss of 5.5%. Recovery of alumina was correspondingly high.

The experiment was repeated in duplicate with the exception that the aluminium precipitate was redissolved in hydrochloric acid and reprecipitated in order to see if the co-precipitation could be avoided. It was realized that the determination of loss of beryllium by difference would not be satisfactory where small amounts were concerned. The ignited residues of Al_2O_3 were, therefore, separately fused with borax, extracted in 5N NaOH and the photometric determination of beryllium made with p-nitrobenzene-azo-orcinol by the method of OSBORN AND STROSS[4, 5]. A Hilger "Spekker" photoelectric absorptiometer was used with Ilford 604 filters. It was found that the residues contained BeO equivalent to 2% of the beryllium taken. Errors of this order can be tolerated, especially if such a limit is applicable over a wide range of relative concentrations of beryllium and aluminium. The influence of variation of relative concentrations of beryllium and aluminium was accordingly examined by carrying out the procedure described previously on a solution containing 0.9 g $Al(NO_3)_3.9H_2O$ and 0.1 g $BeSO_4.4H_2O$ and also on a solution containing 0.1 g $Al(NO_3)_3.9H_2O$ and 0.9 g $BeSO_4.4H_2O$. A double precipitation of the aluminium benzoate was included in each case. The co-precipitated beryllium was determined by fusing the ignited precipitate with borax, extracting in 5N NaOH and estimating photometrically the colour produced with p-nitrobenzene-azo-orcinol. The amount of co-precipitation expressed as a percentage of the total beryllium together with the error that results in consequence in the aluminium determination is given in Table I.

TABLE I

Taken mg		% of total beryllium co-precipitated with aluminium	% error in aluminium determination
Al_2O_3	BeO		
131	14.6	15.4	1.8
73	73	2.0	2.0
14.6	131	0.23	2.1

It can be seen from Table I that where the ratio of alumina to beryllia is very high, very considerable losses of beryllium by co-precipitation occur, but in the ratio of 1 : 1 or less a good separation and recovery of both can be expected. It will also be seen from the fourth column that even when the ratio of beryllia to alumina is high the errors in an aluminium determination after double precipitation are only of the order of 2%. These results indicate that over a wide variation in the relative concentrations of aluminium and beryllium, aluminium may be determined with an error not exceeding 2.1%. However, as Table I shows, the beryllium may only be determined with the same accuracy if the concentration of alumina to beryllia is 1 : 1 or less. In order to confirm the large amount of co-precipitation where the ratio of alumina to beryllia is high it was decided to repeat the experiment in duplicate. At the same time it was though it might be of interest to see if the half-an-hour standing after precipitation as recommended by SMALES[2] was the cause of the high co-precipitation. Two portions of 0.9 g $Al(NO_3)_3.9H_2O$ and 0.1 g $BeSO_4.4H_2O$ were, therefore, weighed out in beakers and the procedure carried out exactly as in the previous experiments using a double precipitation of the aluminium benzoate; in the one case no standing was allowed between precipitation and filtration whilst in the other half-an-hour was allowed on both occasions. The precipitates were washed as previously described, dried and ignited at 1100° C. The residues were then fused with borax and the beryllium present determined photometrically with p-nitrobenzene-azo-orcinol. The results are given in Table II.

References p. 112.

It will be seen that the large percentage loss of beryllium by co-precipitation at this ratio of alumina to beryllia is confirmed and that it is not significantly affected by prolonged standing before filtration.

KOLTHOFF *et al*[1] pointed out that co-precipitation is increased with increasing amounts of benzoate and time of boiling. It will be noted that the duration of boiling in the above experiments was cut down to a minimum, and, therefore, co-precipitation due to prolonged boiling need not be taken into consideration.

TABLE II

Taken mg		Co-precipitation of Be %	
Al_2O_3	BeO		
131	14.6	15.1	No standing
131	14.6	15.7	Half-an-hour standing

The authors thank the Directors of The British Drug Houses, Limited, for permission to publish these results.

SUMMARY

An investigation has been made into the separation of aluminium from beryllium by the ammonium benzoate method. It has been shown (a) that over a wide range of concentrations aluminium can be determined with a maximum error of 2%, (b) that the beryllium can be estimated after the removal of the aluminium with an error of not more than 2% if the proportion of alumina to beryllia is not more than 1 : 1. If the proportion of alumina to beryllia is greater than 1 : 1 considerable inaccuracy in the beryllium determination will result due to the co-precipitation of the beryllium with the aluminium benzoate; (c) that a double precipitation is required to obtain a satisfactory separation of aluminium and beryllium, (d) that although KOLTHOFF *et al.* reported partial precipitation of beryllium with ammonium benzoate, this does not occur if the p_H is carefully controlled between 3.5–4.0, and (e) it has been confirmed that ammonium benzoate precipitates aluminium quantitatively at p_H 3.5–4.0 whilst beryllium does not commence to precipitate until about p_H 6.5.

RÉSUMÉ

Des recherches ont été effectuées sur la séparation de l'aluminium et du glucinium, par la méthode au benzoate d'ammonium.

On démontre (a) que pour des teneurs très variables, l'aluminium peut être dosé avec une erreur maximum de 2%, (b) que le glucinium peut être déterminé, après séparation de l'aluminium, avec une erreur inférieure à 2%, si la proportion aluminium-glucinium ne dépasse pas 1 : 1. Si celle-ci est supérieure, le dosage du glucinium est peu précis, il y a coprécipitation du glucinium avec le benzoate d'aluminium; (c) qu'il est nécessaire d'effectuer une double précipitation pour obtenir une séparation satisfaisante de l'aluminium; (d) que bien que KOLTHOFF *et coll.* signalent une précipitation partielle du glucinium avec le benzoate d'ammonium, celle-ci peut être évitée si le p_H est maintenu entre 3.5 et 4 et (e) il a été confirmé que le benzoate d'ammonium précipite quantitativement l'aluminium au p_H 3.5 à 4, tandis que le glucinium ne commence à précipiter qu'au p_H 6.5 environ.

ZUSAMMENFASSUNG

Untersuchungen über die Trennung von Aluminium und Beryllium mit der Ammoniumbenzoatmethode wurden ausgeführt.

Es wurde gezeigt, (a) dass bei sehr verschiedenen Gehalten Aluminium mit einem maximalen Fehler von 2% bestimmt werden kann, (b) dass die Berylliumbestimmung nach Trennung von Aluminium mit einem Fehler, der geringer als 2% ist, erfolgen kann; wenn das Verhältnis Aluminium-Beryllium nicht genau bekannt ist, tritt Copräzipitation des Berylliums mit Ammoniumbenzoat auf, (c) dass es nötig ist, eine doppelte Präzipitation auszuführen, um eine befriedigende Abtrennung des Aluminiums zu erhalten; (d) dass die von KOLTHOFF und Mitarbeitern beschriebene teilweise Präzipitation des Berylliums mit Ammoniumbenzoat vermieden werden kann, wenn der p_H zwischen 3.5 und 4 gehalten wird und (e) es wurde bestätigt, dass Ammoniumbenzoat Aluminium quantitativ bei 3.5 bis 4 präzipitiert, während Beryllium erst bei einem p_H von ungefähr 6.5 beginnt zu präzipitieren.

REFERENCES

[1] I. M. KOLTHOFF, V. A. STENGER, AND B. MOSCOVITZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934) 812.
[2] A. A. SMALES, *Analyst*, 72 (1947) 14.
[3] H. N. WILSON, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 330.
[4] W. STROSS AND G. H. OSBORN, *J. Soc. Chem. Ind.*, 63 (1944) 249.
[5] G. H. OSBORN AND W. STROSS, *Metallurgia*, 30 (1944) 3.
[6] G. G. AUSTIN, *Analyst*, 72 (1947) 443.

Received August 14th, 1948

EXTRACTION ET DOSAGE DE TRACES DE RHÉNIUM, EN PARTICULIER DANS LES MOLYBDÉNITES

par

SUZANNE TRIBALAT

Laboratoires de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Paris et de Chimie Analytique de l'École de Physique et Chimie Industrielles, Paris (France)

Le rhénium accompagne généralement le molybdène dans ses sulfures naturels, les molybdénites, où il se trouve présent à des concentrations souvent très faibles de l'ordre de 10^{-5}, 10^{-6}.

Il n'existait pas jusqu'à présent de méthode simple de recherche et de dosage de petites quantités de rhénium en présence de beaucoup de molybdène. Ce dernier élément, en quantités importantes, perturbe en effet toutes les réactions utilisées à la recherche du rhénium, en particulier la meilleure, qui consiste à provoquer la formation du complexe thiocyané rouge par addition de thiocyanate et de chlorure stanneux à des ions perrhéniques[1].

Avant de rechercher le rhénium par cette réaction, il faut donc procéder à une séparation rhénium-molybdène dans la solution à analyser. Pour cela on peut retirer tout le molybdène présent au moyen de réactifs appropriés, éthylxanthate de potassium et chloroforme[2] par exemple, ou mieux α-benzoïne-oxime*.

Il est évidemment beaucoup plus pratique d'isoler le rhénium sans avoir à séparer le molybdène.

Jusqu'à présent cette opération était faite uniquement par distillation: HISKEY ET MELOCHE[3] entraînent l'oxyde heptavalent de rhénium par un courant de vapeur sèche et d'acide chlorhydrique gazeux, d'une solution sulfurique concentrée maintenue à 270°. Mais dans le distillat peut se trouver avec le rhénium encore un peu de molybdène et la méthode est très délicate.

L'isolement de petites quantités de rhénium par les méthodes précédemment indiquées présente de grandes difficultés, surtout quand la concentration du molybdène présent est élevée. Aussi ai-je tenté de résoudre le problème de la séparation du rhénium de la manière suivante: j'ai cherché à provoquer la formation, au sein des solutions molybdène-rhénium, d'un composé organique du rhénium susceptible d'être extrait par un solvant dans des conditions telles que le molybdène reste en phase aqueuse.

---

* En utilisant l'α-benzoïne-oxime j'ai pu déceler le rhénium dans des solutions où il se trouvait primitivement à côté de 5000 fois plus de molybdène.

Bibliographie p. 125.

Une étude systématique parmi les principaux réactifs utilisés à la recherche de traces et leurs solvants m'a conduite à extraire par du chloroforme les ions perrhéniques à l'état de perrhénate de tétraphénylarsonium.

WILLARD ET SMITH[4] ont indiqué le chlorure de tétraphénylarsonium comme réactif précipitant les anions perrhéniques et décrit le mode opératoire d'un dosage gravimétrique du rhénium. D'après eux les composés hexavalents du molybdène précipitent avec le rhénium, sauf si on les complexe, par de l'acide tartrique, par exemple. Les auteurs ne rapportent pas avoir précipité le rhénium à partir de solutions où le rapport pondéral $\frac{Mo}{Re}$ dépassait sensiblement 10.

Dans un article de mise au point sur le dosage du rhénium dans les molybdénites HISKEY ET MELOCHE[3] concluent à l'impossibilité d'utiliser le chlorure de tétraphénylarsonium à la recherche du rhénium dans ces minerais, les quantités de perrhénate organique formé étant trop faibles pour être recueillies.

J'ai pu réaliser une séparation des traces de rhénium par le chlorure de tétraphénylarsonium après avoir fait les observations suivantes: le perrhénate de tétraphénylarsonium est beaucoup plus soluble dans le chloroforme que dans l'eau; il est possible de l'extraire quantitativement par ce solvant même à l'état de traces non précipitées dans l'eau. Cette extraction est quantitative dans tout le domaine usuel de p_H. Le molybdène au contraire, même présent à de très fortes concentrations, n'est pas extrait en milieu alcalin par le chloroforme en présence d'ions tétraphénylarsoniques. Il est inutile de recourir à des ions complexants pour éviter la précipitation et l'extraction des composés de molybdène: il suffit de se placer à p_H convenable.

J'ai donc été amenée à étudier l'extraction du chlorure de tétraphénylarsonium et des sels organiques de rhénium et de molybdène pour trouver les conditions favorables à l'extraction quantitative du rhénium pur.

Cette extraction des trois sels organiques a été étudiée

— en fonction du p_H

— en fonction des concentrations des ions participant aux équilibres et des volumes des phases aqueuse et chloroformique.

Les résultats ont été ensuite appliqués à une méthode de dosage du rhénium dans les molybdénites.

EXTRACTION DU CHLORURE ET DU PERRHÉNATE DE TÉTRAPHÉNYLARSONIUM

R_4AsCl et R_4AsReO_4* sont tous deux sels d'acide fort et de base forte, c'est-à-dire neutres. Leur solubilité et leur extraction éventuelle par un solvant sont ainsi indépendantes du p_H.

---

* En désignant par R_4 le groupe tétraphényl $(C_6H_5)_4$.

Bibliographie p. 125.

Ces sels sont pratiquement totalement dissociés dans l'eau. Dans le chloroforme, solvant non ionisant, ils se dissolvent vraisemblablement à l'état de molécules entières.

Si l'on agite chacun de ces sels avec du chloroforme et de l'eau, on a les équilibres suivants entre les ions du sel dans l'eau et les molécules entières dans le chloroforme:

$$R_4As^+ + Cl^- \rightleftharpoons R_4AsCl_{CHCl_3} \quad (1) \qquad R_4As^+ + ReO_4^- \rightleftharpoons RAsReO_{4CHCl_3} \quad (2)$$

d'où deux constantes:

$$K = \frac{(R_4As^+)\ (Cl^-)}{(R_4AsCl)_{CHCl_3}} \quad (3) \qquad K' = \frac{(R_4As^+)\ (ReO_4^-)}{(R_4AsReO_4)_{CHCl_3}} \quad (4)$$

en confondant les activités et les concentrations, approximation qui sera justifiée expérimentalement par la suite.

On cherche les répartitions respectives de ces deux sels entre les deux phases; pour cela on définit les deux coefficients de partage apparents:

$$d = \frac{(R_4AsCl)_{CHCl_3}}{R_4As^+} \cdot \frac{V_c}{V_e} \quad (5) \qquad D = \frac{(R_4AsReO_4)_{CHCl_3}}{(ReO_4^-)} \cdot \frac{V_c}{V_e} \quad (6)$$

V_c: volume de la phase chloroformique
V_e: volume de la phase aqueuse.

Ces coefficients sont les rapports, directement accessibles par l'expérience, des quantités de sel en ions/gramme contenues dans chacune des deux phases.

On voit déjà d'après (4) et (6) que

$$D = \frac{1}{K'}\,\frac{V_c}{V_e}\,(R_4As^+)$$

Le coefficient de partage du rhénium est donc proportionnel à la concentration du réactif dans la phase aqueuse.

Cette concentration dépend de l'équilibre (1) qui se trouve déplacé vers la droite par la présence d'ions Cl^-. Ainsi la présence d'une grande quantité d'ions chlorhydriques dans la solution où l'on veut extraire le rhénium favorise l'extraction du réactif par le chloroforme, mais diminue celle du rhénium.

Dans la pratique on doit considérer cette influence d'ions Cl^- étrangers au réactif: en effet, les solutions où l'on recherche le rhénium contiennent des chlorures minéraux provenant de la neutralisation de l'acide chlorhydrique utilisé pour chasser les vapeurs nitreuses après attaque des minerais. On suppose donc que la concentration en ions Cl^- de la phase aqueuse à extraire est a.

En écrivant les bilans dans les deux phases du réactif, du chlore et du rhénium, on obtient un nombre d'équations égal au nombre d'inconnues.

Bibliographie p. 125.

En désignant par c et c′ les concentrations du réactif et du rhénium dans la phase aqueuse avant addition de chloroforme, on obtient:

$$cV_e = (R_4As^+)V_e + (R_4AsCl)_{CHCl_3}\,V_c + (R_4AsReO_4)_{CHCl_3}\,V_c$$

$$aV_e + cV_e = (Cl^-)V_e + (R_4AsCl)_{CHCl_3}\,V_c$$

$$c'V_e = (ReO^-_4)V_e + (R_4AsReO_4)_{CHCl_3}\,V_c$$

d'où

$$d = \frac{-K + a\dfrac{V_c}{V_e} + \sqrt{\left(K + a\dfrac{V_c}{V_e}\right)^2 + 4\,K\dfrac{V_c}{V_e}c}}{2\,K} \text{ et}$$

$$K'\,D^3 + \left(\frac{V_c}{V_e}a + K' + \frac{V_c}{V_e}c' + K\right)D^2$$

$$+ \left[\frac{V_c}{V_e}a - \frac{V_c}{V_e}\frac{K}{K'}(c - c') + K\right]D - \frac{V_c}{V_e}\,\frac{K}{K'}\,c = 0,$$

équation du troisième degré donnant D.

Détermination des constantes

Il reste à déterminer les constantes K et K′ afin de pouvoir calculer dans tous les cas les valeurs des coefficients de partage apparents.

Si l'on agite avec des volumes égaux d'eau et de chloroforme un poids suffisant de chaque sel étudié pour que les solutions soient saturées, K et K′ sont respectivement égaux d'après (3) et (4) au carré de la solubilité du sel dans la phase aqueuse divisé par la solubilité du sel dans la phase chloroformique.

Les solubilités ont donc été déterminées:

solubilité du chlorure de tétraphénylarsonium

— dans l'eau: $(R_4As^+) \simeq 30$ g/l, soit 0.072 ion/g/l.
— dans le chloroforme: $(R_4AsCl)_{CHCl_3} \simeq 410$ g/l soit 0.98 ion/g/l

solubilité du perrhénate de tétraphénylarsonium

— dans l'eau: $(ReO_4^-) \simeq 2.5 \cdot 10^{-5}$ ion/g/l.
— dans le chloroforme: $(R_4AsReO_4)_{CHCl_3} \simeq 1.2 \cdot 10^{-3}$ ion/g/l;

d'où les valeurs trouvées:

$$K \simeq 5.10^{-3} \qquad K' \simeq 5.10^{-7}$$

Ces nombres ont été vérifiés par la suite en déterminant expérimentalement quelques valeurs accessibles des coefficients de partage d et D.

L'équation générale du troisième degré donnant le coefficient de partage du rhénium se simplifie dans la plupart des cas relatifs aux problèmes pratiques d'extraction. L'un des plus intéressants—rencontré justement au cours de l'extraction du rhénium des molybdénites—est celui où la quantité de chlorure présent est assez grande pour que, à l'équilibre, le réactif soit presque totalement dans la phase chloroformique. Ceci se produit lorsque $a \geqslant 5.10^{-2} \cdot \frac{V_e}{V_c}$.

1. Si la quantité de réactif est grande devant celle de rhénium à extraire ($c \geqslant 10\,c'$) on a:

$$D = \frac{K}{K'} \cdot \frac{c}{a} \quad \text{soit} \quad \simeq 10^4 \frac{c}{a}.$$

Le coefficient de partage se trouve alors indépendant des volumes des deux phases eau et chloroforme, et de la concentration du rhénium. Il est proportionnel à la quantité de réactif utilisé et inversement proportionnel à la concentration en chlorure de la solution à extraire.

2. Si l'excès de réactif n'est pas assez grand pour qu'on puisse négliger comme précédemment le réactif combiné au rhénium devant la quantité totale ajoutée on trouve:

$$D = \frac{-\left[a - \frac{K}{K'}(c - c')\right] + \sqrt{\left[a - \frac{K}{K'}(c - c')\right]^2 + 4\frac{K}{K'}ac}}{2a}$$

Le premier cas correspond au problème pratique de l'analyse: ignorant la concentration du rhénium présent, on utilise alors un grand excès de réactif pour l'extraire. Le deuxième cas serait celui où, connaissant déjà la teneur en rhénium d'un minerai, on voudrait procéder à son extraction quantitative avec le minimum de réactif.

Remarque

Utilisation de sels de tétraphénylarsonium autres que le chlorure pour l'extraction du rhénium.

C'est dans le cas où la solution à extraire ne contient pas une proportion notable de chlorure par rapport au réactif ajouté qu'il peut y avoir intérêt à utiliser comme réactif un sel de tétraphénylarsonium de constante K supérieure à celle du chlorure. Si cette condition n'est pas réalisée tout se passe comme si l'extraction était faite par le chlorure de tétraphénylarsonium en présence d'un excès d'ions Cl^-.

D'après l'équation générale opportunément simplifiée suivant les cas, quelques valeurs de D ont été calculées en fonction des concentrations c, c' et a. Les résultats sont rassemblés dans le tableau. Ce tableau permet de connaître la concentration du réactif qu'il faut choisir pour réaliser une extraction quantitative du rhénium à $\frac{1}{D}$ près, suivant les concentrations des solutions en rhénium et en ions Cl^-.

Bibliographie p. 125.

TABLEAU DES VALEURS DE D EN FONCTION DE c, c′ ET a

c'_{Re} →		10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
$c = 10^{-1}$	$a = 10$	D: 100			
	$a = 1$	1000			
	$a = 10^{-1}$	10000			
	$a = 0$	40000			
$c = 10^{-2}$	$a = 10$	D: 10			
	$a = 1$	$\boxed{100}$			
	$a = 10^{-1}$	1000			
	$a = 0$	10000			
$c = 5.10^{-3}$	$a = 10$	D: 4.2	D: 5		
	$a = 1$	41	50		
	$a = 10^{-1}$	400	500		
	$a = 0$		6200		
$c = 2.10^{-3}$	$a = 10$	D: 1.4	D: 2		
	$a = 6$	$\boxed{2.2}$	3.3		
	$a = 1$	$\boxed{11}$	20		
	$a = 10^{-1}$	$\boxed{100}$	200		
	$a = 0$	1800	3000		
$c = 10^{-3}$	$a = 10$	D: 0.62	D: 1		
	$a = 6$	$\boxed{0.9}$	1.7		
	$a = 1$	2.7	10		
	$a = 10^{-1}$	$\boxed{9.5}$	100		
	$a = 0$	40	1700		
$c = 10^{-4}$	$a = 10$		D: $9.5 \cdot 10^{-2}$	D: 10^{-1}	
	$a = 1$		1.4	1	
	$a = 10^{-1}$		$\boxed{2.7}$	10	
	$a = 0$		14	180	
$c = 10^{-5}$	$a = 10$	$c < c'_{Re}$		D: 10^{-2}	D: 10^{-2}
	$a = 1$			10^{-2}	10^{-1}
	$a = 10^{-1}$			0.6	1
	$a = 0$			4	20
$c = 10^{-6}$	$a = 10$				D: 10^{-3}
	$a = 1$				10^{-2}
	$a = 10^{-1}$				10^{-1}
	$a = 0$				1

Bibliographie p. 125.

Vérifications expérimentales

Un certain nombre de valeurs du coefficient de partage D, en particulier celles encadrées dans le tableau, ont été contrôlées expérimentalement de la manière suivante:

A 5 ml de solution de perrhénate de concentration connue on ajoute les poids convenables de chlorure de sodium et de réactif. Après agitation avec 5 ml de chloroforme, le rhénium est dosé dans les deux phases.

Il a également été vérifié qu'en présence d'un excès d'ions Cl^- les valeurs des coefficients de partage sont indépendantes du rapport des volumes $\frac{V_e}{V_c}$ des phases eau et chloroforme, tant que ce rapport est inférieur à 20 a—à condition de ne pas dépasser la saturation qui correspond à environ 0.22 mg Re/ml de chloroforme.

Tant que l'acidité est comprise entre HCl 6N et p_H 13, les résultats expérimentaux concordent généralement à 15 ou plus souvent 10% près avec ceux prévus par le calcul (cet écart s'explique par l'imprécision avec laquelle on a déterminé les valeurs des constantes K et K' par suite des faibles quantités de produits utilisés et des impuretés du réactif employé pour l'extraction).

En milieu acide concentré les valeurs expérimentales de D ne coïncident plus avec les valeurs calculées. Le coefficient D devient très faible: les ions perrhéniques ne sont pratiquement plus extraits par le chloroforme en présence de réactif. Il se produit alors des phénomènes tendant à laisser le rhénium en phase aqueuse à l'état de ReO_4^-: le réactif et l'acide perrhénique sont peut-être beaucoup moins ionisés, ce qui diminue les concentrations des ions R_4As^+ et ReO_4^-; l'équilibre(2) est déplacé en faveur de la disparition du sel organique de rhénium.

Conclusions relatives à l'extraction du rhénium

De l'ensemble des calculs et des vérifications expérimentales on peut tirer les conclusions générales suivantes:

— le coefficient de partage apparent du rhénium D est proportionnel à la concentration (R_4As^+) des ions du réactif dans la phase aqueuse. Il augmente donc avec la quantité de réactif utilisé pour l'extraction.

— lorsque l'excès de réactif est suffisant, D est indépendant de la quantité de rhénium présent.

— D, étant proportionnel à (R_4As^+), se trouve modifié par la présence d'un excès d'ions susceptibles de déplacer l'équilibre $R_4As^+ + Cl^- \rightleftharpoons R_4AsCl_{CHCl_3}$ en faisant disparaître ces ions R_4As^+. En particulier, en présence d'un excès d'ions chlorhydriques, le réactif passe dans le chloroforme. D est alors inversement proportionnel à la concentration des ions chlorhydriques dans la phase aqueuse et proportionnel à la concentration du réactif dans cette phase avant extraction.

Bibliographie p. 125.

— en solution très acide le coefficient D devient très faible. Des phénomènes nouveaux interviennent qui semblent diminuer l'ionisation.

COMPORTEMENT DU MOLYBDÈNE EN PRÉSENCE DE CHLORURE DE TÉTRAPHÉNYLARSONIUM

L'addition de chlorure de tétraphénylarsonium à une solution de molybdate provoque la formation d'un précipité blanc jaunâtre dans un domaine de p_H qui s'étend au maximum de p_H 6 à p_H 1 environ. Ces valeurs des p_H de précipitation dépendent des concentrations de molybdène et du réactif présent.

Le composé organique a été précipité en milieu tampon acétique, filtré, lavé et séché.

Sa solubilité dans le chloroforme s'est révélée très faible, de l'ordre de 10 mg/litre, environ deux fois plus faible que sa solubilité dans l'eau, de l'ordre de 20 mg/litre. Ces valeurs sont défavorables à une extraction du composé par le chloroforme.

De plus entre p_H 7 et p_H 13, les composés hexavalents du molybdène ne sont ni précipités par les ions R_4As^+ ni extraits par ces ions en présence de chloroforme, même partiellement. Les expériences ont été faites sur des solutions saturées de molybdate.

Remarque

Pour débarrasser, après extraction, le chloroforme du molybdate dissous dans la petite quantité d'eau retenue par ce solvant, il suffit de le sécher sur chlorure de calcium. On filtre ensuite sur papier mouillé de chloroforme et l'opération est répétée.

Conclusion

Il est pratique de se placer entre p_H 8 et p_H 9 (solution de bicarbonate de sodium saturée par exemple) pour éviter toute extraction du molybdate par le chloroforme en présence de chlorure de tétraphénylarsonium. C'est donc dans ce domaine de p_H qu'on effectuera l'extraction du rhénium à partir d'un melange Mo (VI) + Re (VII).

APPLICATION DES RÉSULTATS PRÉCÉDENTS A UNE SÉPARATION ET A UN DOSAGE DU RHÉNIUM DANS LES MOLYBDÉNITES

Le dosage de traces de rhénium dans les molybdénites comprend deux parties:

1. après attaque du minerai, l'extraction entre p_H 8 et p_H 9 du rhénium pur à l'état de solution chloroformique de perrhénate de tétraphénylarsonium, — le molybdène restant en solution.

2. la scission de ce sel organique et le dosage des ions perrhéniques libérés.

1. *Séparation Re-Mo par extraction du perrhénate de tétraphénylarsonium*

Il faut extraire le rhénium d'une manière pratiquement quantitative à partir

Bibliographie p. 125.

de solutions où sa concentration est généralement comprise entre 10^{-4} et 10^{-6} M (100 à 1 γ dans 5 ml).

La concentration des solutions en ions chlorhydriques au moment de l'extraction est de l'ordre de 10^{-1} M; on a donc a $\simeq 10^{-1}$*.

Le tableau, résumé des calculs, indique que dans ces conditions, en choisissant la concentration du réactif c = $\frac{1}{2} \cdot 10^{-2}$ M, on réalisera une extraction quantitative du rhénium à environ 0.2%, quelle que soit sa concentration dans la solution, pourvu qu'elle ne dépasse pas 1 à $2 \cdot 10^{-3}$ M. Dans le cas de solutions très pauvres en rhénium, il pourra y avoir intérêt à adopter pour c une valeur plus faible.

Il faut bien remarquer que l'on peut toujours extraire le rhénium à l'état de perrhénate de tétraphénylarsonium avec une précision aussi bonne que l'on veut: 1%, 1‰ . . . .; il suffit de choisir convenablement la concentration du réactif. Mais il n'est pas utile de chercher à trop augmenter cette précision, que le dosage proprement dit du rhénium n'atteindra pas.

2. *Scission du perrhénate de tétraphénylarsonium. Dosage colorimétrique du rhénium*

Après la séparation quantitative du rhénium à l'état de sel organique exempt de molybdène, il faut libérer de ce sel les ions ReO_4^- en vue de leur dosage colorimétrique par le thiocyanate et le chlorure stanneux.

Le problème est maintenant l'inverse de celui du paragraphe précédent: on cherche à extraire le rhénium combiné d'une phase chloroformique qui contient en outre un excès de réactif, pour le faire passer à l'état d'ions dans une phase aqueuse. Pour cela il faut donc choisir d'après les calculs et expériences précédents les conditions expérimentales pour lesquelles D doit être le plus faible. Ce coefficient diminue avec la concentration (R_4As^+) du réactif dans la phase aqueuse. On agitera donc la phase chloroformique avec une solution où une concentration notable d'ions R_4As^+ ne pourra pas exister en équilibre avec cette phase chloroformique. Cette solution peut être:

— une solution d'anions tels que ClO_4^- (acide perchlorique N/10, par exemple), qui fait disparaître le réactif principalement à l'état de précipité ClO_4R_4As;
— de l'acide chlorhydrique concentré (voir page 119 influence de l'acidité).

Même en présence d'un grand excès de réactif on peut ainsi faire passer à l'état d'ions au moins les 9/10 du rhénium.

Le mode opératoire du dosage a été établi d'après les idées précédentes légèrement modifiées pour permettre de retrouver par le dosage colorimétrique tout le rhénium précédemment extrait par le chloroforme.

Principe du dosage

Après extraction du rhénium entre p_H 8 et p_H 9, le chloroforme contenant le perrhénate de tétraphénylarsonium et l'excès de réactif est agité avec de l'acide chlorhydrique concentré. Puis, sans séparer les deux phases, on ajoute le thiocyanate et le chlorure stanneux nécessaires. Ainsi l'équilibre $ReO_4^- + R_4As^+ \rightleftharpoons R_4AsReO_{4CHCl_3}$, est déplacé vers la gauche par disparition des ions ReO_4^- qui entrent à l'état réduit dans le complexe thiocyané. Par agitation tout le rhénium présent passe sous forme de complexe coloré. Celui-ci, dans les conditions opératoires, n'est pas extrait par le chloroforme. On l'extrait par un mélange de solvants: chloroforme présent et alcool isoamylique.

---

* Les solutions provenant de l'attaque des minerais sont environ M en ions SO_4^{-2} résultant de l'oxydation des sulfures, mais il a été vérifié que dans les conditions où l'on opère, une telle concentration en ions SO_4^{-2} ne modifie pas le coefficient D.

Mode opératoire

Réactifs:

— acide nitrique fumant
— acide chlorhydrique concentré de pureté garantie
— hydroxyde de sodium 10 N
— bicarbonate de sodium solide
— chlorure de calcium anhydre pulvérisé
— chlorure de tétraphénylarsonium: solution aqueuse à 20 g/l (environ M/20)
— thiocyanate d'ammonium: solution aqueuse à 20 g %
— chlorure stanneux: solution à 10 g % dans l'acide chlorhydrique 12 N
— chloroforme
— alcool isoamylique
— rhénium métallique ou perrhénate de potassium pur.

1. *Extraction du rhénium*

Peser 1 g de molybdénite. L'attaquer par une dizaine de ml d'acide nitrique fumant dans un erlenmeyer de 200 ml au bain-marie. Après attaque, transvaser la solution dans une capsule et, toujours au bain-marie, chasser l'acide nitrique par de l'acide chlorhydrique sans jamais aller à sec. La solution réduite à 2 ml est neutralisée approximativement par de la soude 10 N, puis amenée entre p_H 8 et p_H 9 par du bicarbonate de sodium et ajustée à 20 ml dans un tube à essai gradué ou dans une petite fiole jaugée.

Après agitation prélever une prise de 5 ml dans une ampoule à décanter. Ajouter une dizaine de milligrammes de réactif, soit 0.5 ml de solution M/20, puis 10 à 15 ml de chloroforme. Agiter quelques minutes. Décanter. Agiter ensuite la phase chloroformique avec du chlorure de calcium anhydre pulvérisé et filtrer sur filtre mouillé de chloroforme. Cette opération est répétée pour débarrasser le solvant de toute trace de solution aqueuse de molybdate.

2. *Dosage colorimétrique du rhénium*

Le chloroforme est ensuite évaporé au bain-marie à un volume de 0.5 à 1 ml, puis transvasé dans un tube à essai où il est agité avec 1 à 2 ml d'acide chlor-

Bibliographie p. 125.

hydrique concentré. On ajoute alors 0.2 ml de solution de thiocyanate et 0.2 ml de solution stanneuse en ayant soin d'agiter après chaque addition.

La coloration due au rhénium est extraite par 1 ml d'alcool isoamylique qui forme une phase unique avec le chloroforme présent.

On compare la coloration à celles de témoins, obtenus à partir de quantités connues de rhénium*, traités de même par le thiocyanate et le chlorure stanneux en milieu acide chlorhydrique concentré et extraits par le même volume de mélange chloroforme et alcool isoamylique.

Si aucune coloration n'est observée à la fin du traitement de la prise de 5 ml, c'est que celle-ci contient moins de 1 γ de rhénium, ce qui correspond à une teneur du minerai inférieure à $4 \cdot 10^{-6}$. Il faut alors recommencer le traitement sur les 15 ml restant que l'on extraira par 10 à 15 ml de chloroforme en présence d'une quantité absolue de réactif trois fois moins grande que précédemment. La concentration du réactif est alors de l'ordre de $\frac{1}{2} \cdot 10^{-3}$ M.

On atteint ainsi la limite de sensibilité de 1 à 2 γ de rhénium pour 10^{-6} γ de minerai. L'extraction du rhénium peut toujours être réalisée quantitativement, aussi cette limite n'est-elle déterminée que par la sensibilité de la réaction au thiocyanate. Celle-ci ne permet pas de détecter avec sécurité moins de 1 à ½ γ de rhénium par ml de solution.

Recherche du rhénium dans des minerais de teneur inférieure à $2 \cdot 10^{-6}$

Pour reculer la limite de sensibilité il faut traiter une plus grande quantité de molybdénite. Mais le mode opératoire doit être alors légèrement modifié. En effet, le chloroforme qui épuise dans ce cas une grande quantité de solution du minerai, risque d'être très légèrement coloré en jaune lorsqu'il se trouve réduit à la fin du traitement à ½–1 ml. Cette coloration ne peut être gênante que lorqu'on recherche des quantités de rhénium très faibles de l'ordre du γ.

On opère donc de la manière suivante:

3 g de molybdénite sont attaqués suivant le mode opératoire décrit. La solution est amenée au p_H convenable et à un volume de 60 ml. On ajoute la quantité de réactif nécessaire pour que sa concentration soit environ 10^{-4} M, soit 1.2 ml de solution M/200. La solution est ensuite agitée avec 10 ml de chloroforme; le rhénium est ainsi extrait à environ 10% près si sa concentration est de l'ordre de 10^{-7}.

Le chloroforme est séché comme précédemment sur chlorure de calcium, réduit à 2 ml par évaporation et agité quelques minutes avec un volume égal d'acide chlorhydrique concentré. C'est dans la phase acide, séparée du chloroforme par décantation, que l'on recherche le rhénium par formation du complexe thiocyané. Celui-ci est extrait par ½ à 1 ml d'alcool isoamylique.

---

* Préparation des solutions témoins à partir du métal pur: en présence de quelques ml d'eau, oxyder par un courant de chlore la quantité convenable de rhénium pesée exactement. Après dissolution complète, porter la solution d'acide perrhénique à ébullition douce, puis l'ajuster au volume nécessaire avec de l'acide chlorhydrique pur.

Bibliographie p. 125.

On atteint de cette façon la limite de sensibilité de 2 γ de rhénium pour 10^7 γ de minerai en perdant au maximum 20% du rhénium.

Lorsqu'on ne possède aucune indication sur la teneur en rhénium des molybdénites à étudier, il convient d'effectuer un premier dosage en suivant le mode opératoire général. Celui-ci sera ensuite modifié suivant l'ordre de grandeur du rapport Re/minerai trouvé.

Précision

Le dosage a d'abord été effectué sur des mélanges Re-Mo connus, puis sur une douzaine de molybdénites de teneurs variées en rhénium. Des dosages répétés ont permis d'attribuer à la méthode une précision de 10 à 5% dans le cas des rapports Re/minerai de l'ordre de 10^{-4} et de 50% dans le cas des rapports faibles de l'ordre de 10^{-6}. Comme il est dit plus haut, cette précision est déterminée par celle du dosage colorimétrique du rhénium au moyen du thiocyanate.

Remarque

Lorsque le rapport Re/minerai est très faible (de l'ordre de 10^{-6}), il est bon de vérifier si le traitement du chloroforme en vue de retirer les traces de molybdène entraîné est tout à fait efficace. Pour cela on fait un essai à blanc sur une solution de molybdate exempt de perrhénate dont le volume et la concentration en molybdène sont analogues à ceux de la solution où l'on doit rechercher le rhénium. A la fin du traitement le mélange alcool isoamylique + chloroforme ne doit pas être coloré.

RÉSUMÉ

Ce travail propose une solution simple au problème difficile de la séparation et du dosage des traces de rhénium contenues dans les molybdénites.

Après attaque des minerais, le rhénium est extrait quantitativement entre p_H 8 et p_H 9 par du chloroforme à l'état de perrhénate de tétraphénylarsonium. Le molybdène, dans ce domaine de p_H, reste dans la phase aqueuse.

Le calcul a permis de déterminer les conditions favorables à l'extraction des perrhénates par le chlorure de tétraphénylarsonium et le chloroforme. L'expérience a vérifié les résultats des calculs de manière satisfaisante.

Le rhénium extrait, après passage à l'état d'ions ReO_4^- dans une phase acide, est dosé colorimétriquement par la réaction au thiocyanate et chlorure stanneux.

En appliquant le mode opératoire décrit, il est possible d'isoler et de doser le rhénium dans les molybdénites lorsque le rapport pondéral rhénium/minerai est supérieur à 10^{-7}.

SUMMARY

A simple solution to the difficult problem of the separation and determination of traces of rhenium contained in molybdenites is suggested.

After the preliminary attack of the cres, rhenium is extracted quantitatively between p_H 8 and p_H 9 by chloroform in the form of tetraphenylarsonium perrhenate. In this p_H region the molybdenum remains in the aqueous phase.

Bibliographie p. 125.

Calculation has allowed the determination of favourable conditions for the extraction of perrhenates by tetraphenylarsonium chloride and chloroform. Practical results are in satisfactory agreement with theory.

The extracted rhenium, after conversion to the ions ReO_4^- in acid solution, is determined colorimetrically by reaction with thiocyanate and stannous chloride.

By applying the method described it is possible to isolate and determine rhenium in molybdenites when the weight ratio rhenium/ore ecxeeds 10^{-7}.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit gibt eine einfache Lösung für das schwierige Problem, Spuren von Rhenium, die in Molybdäniten enthalten sind, abzutrennen und zu bestimmen.

Nach dem Aufschliessen der Minerale wird das Rhenium zwischen p_H 8 und p_H 9 quantitativ mit Chloroform als Tetraphenylarsoniumperrhenat extrahiert. In diesem p_H-Gebiet bleibt Molybdän in der wässrigen Phase.

Eine Berechnung ermöglichte es, die Bedingungen zu bestimmen, unter denen die Extraktion von Perrhenaten mit Tetraphenylarsoniumchlorid und mit Chloroform günstig verläuft. Die Experimente bestätigen die Ergebnisse der Berechnung auf befriedigende Weise.

Nachdem das extrahierte Rhenium in saurer Phase in ReO_4^- Ionen überführt worden ist, wird es kolorimetrisch durch die Reaktion mit Rhodanid und Zinnchlorür bestimmt.

Bei Anwendung dieser Arbeitsweise ist es möglich Rhenium aus Molybdäniten zu isolieren und darin zu bestimmen, solange das Gewichtsverhältnis Rhenium/Mineral grösser ist als 10^{-7}.

BIBLIOGRAPHIE

[1] W. GEILMANN, *Z. anorg. Chem.*, 208 (1932) 217.

[2] J. GILLIS, in *Reagents for Qualitative Inorganic Analysis* (Second Report of the International Committee on New Analytical Reactions and Reagents of the International Union of Chemistry, New York-Amsterdam 1948, p. 80.

[3] C. F. HISKEY ET V. W. MELOCHE, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 12 (1940) 503.

[4] H. H. WILLARD ET G. SMITH, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 11 (1939) 305.

Reçu le 28 juin 1948

THE MICRODETERMINATION OF GOLD WITH HYDROQUINONE AND o-DIANISIDINE

by

GIULIO MILAZZO

Istituto Superiore di Sanità, Roma (Italy)

An analyst has often occasion to determine gold in milligram quantities: *e.g.*, in therapeutic or metabolic products, in photomaterials, in minerals probably containing traces of Au (Cu- or Pb-minerals, which nearly always contain at least traces of noble metals). In this last case it is strictly necessary to know the Au content as exactly as possible, in order to determine whether, or not, its extraction is worth while.

Determinations of Au quantities of this order of magnitude exclude all methods[1] based on the weighing of the tiny particle of gold obtained by the cupellation of a globule of the Pb-Au-alloy. Although these methods give excellent results, they generally may be used only for quantities not smaller than 10 mg. For this reason, consequently, in the case of poor minerals, it would be necessary to analyse a sample of many kilograms to obtain satisfactory results.

Many methods of analysis have been published in order to determine very small Au quantities, hence the description of a new method of separation and analysis of this element may appear superfluous. But a critical survey of the proposed methods shows that some of them, although suited to detect and determine very small quantities, down to about some hundredths of γ, require an expensive equipment, not easily transportable: *e.g.*, the spectrographical methods[2] (which, therefore, are useless for rapid mining researches *in situ*), or the photometric and colorimetric determinations[3] by comparison with solutions of known Au content, which require the preparation of a number of solutions of accurately determined Au-concentration: these solutions, being commonly used at strong dilutions, are often unstable and furthermore the analyses made by the latter methods are often disturbed by the presence of other metals. Other methods require expensive reagents, *e.g.*, the Au separation by means of Te as proposed by POLLARD[4], and still others do not prove sufficiently accurate. For most rapid half-quantitative determinations the method proposed by WENGER and associates[5] by means of spot tests is very interesting.

For these reasons it appeared convenient to study a very simple and at the same time rapid method which might be employed in mining researches *in situ*, and at the same time capable of giving sufficiently exact results without requiring the use of special and expensive reagents.

The present method is based on the separation of Au as Au_2S_3, transformation of Au_2S_3 into $H[AuCl_4]$ and reduction of this last compound by hydroquinone, with o-dianisidine as indicator. The original method of volumetric analysis by titration with hydroquinone was first proposed by POLLARD[4] and then used by JAMIESON AND WATSON[6] and by ZWYAGINTSEW and associates[7]; it gives very good results. To use this method it is necessary to have all Au in solution as $H[AuCl_4]$, possibly free from any excess of other metals. Small quantities of other metals under certain conditions, according to experiments described by POLLARD, do not interfere with the titration. One of the greatest difficulties in determining Au by this method is that of the separation and quantitative transformation of Au into $H[AuCl_4]$, because such small quantities of Au_2S_3 are not easily filterable. Thus, the use of a collector is necessary. The collector may be the sulphide of another metal of the II group, *e.g.*, Cu or Pb. After the reduction of Au_2S_3 to metallic Au, elimination of the collector and dissolution in *aqua regia*, Au is determined by a titrated solution of hydroquinone. As collectors CuS or PbS were chosen, because Au is nearly always associated with Cu- or Pb-minerals, so that for the analysis of Cu- or Pb-minerals it appeared convenient to use, as collector, the sulphide of one of these two metals already present in the sample. For other Au analyses the choice of the collector is not predetermined by the composition of the sample, so that any collector may be used. In the particular case of analysing Au alloys with other metals of the Pt-group, it is necessary to take some precautions which will be discussed later.

METHODS OF SEPARATION

1. *CuS as collector.* The sample, which should contain about 1–2 mg Au (that is easily determined by a previous rough analysis carried out by the same method) is brought into solution and a $Cu^{\cdot\cdot}$ salt, if not already present in the solution, is added in such a quantity as to bring the final Cu content to about 100 mg. Thereafter, some ml of concentrated HCl and some ml of saturated NaCl solution are added. HCl prevents precipitation of metals of other analytic groups, and combined with NaCl hinders a possible colloidal precipitation of the sulphides. HCl and NaCl, moreover, cause the Ag eventually present to precipitate as AgCl, which is afterwards eliminated by filtration. The solution, diluted to about 50 ∼ 100 ml, is treated with H_2S or Na_2S solution till the precipitation of the copper is completed. Using Na_2S, it should be added in such a quantity as to leave the solutions still acid at the end of the precipitation, in order to prevent a precipitation of the sulphides of the metals of the III and IV groups, eventually present. Furthermore, the precipitation should be carried out at the boiling point, as otherwise, notwithstanding the sufficiently high concentration of the electrolyte,

the sulphides tend to precipitate partially in colloidal form. The sulphides thus separated are filtered, slightly washed and burned, while still wet, with the filter in a porcelain crucible. The mass of the sulphides is further roasted in order to transform them into oxides, while Au_2S_3 becomes metallic Au. The residue is treated, in the same crucible on covered water-bath, with diluted H_2SO_4 or HNO_3 (about 1 ∼ 2 n), in a quantity slightly greater than is necessary to dissolve the CuO, in order to avoid that the small solubility in acid of the finely divided Au may produce a too high percent error. H_2SO_4 is more convenient than HNO_3 owing to the smaller solubility of Au in the former acid; it is more convenient also because in this case is not necessary to wash the sulphide precipitate thoroughly. Using HNO_3, a very accurate washing is necessary instead for a possibly complete elimination of the Cl′ ions, as otherwise, during the attack of the oxides, traces of *aqua regia* might be produced, with probable loss of Au.

Immediately after the CuO is completely dissolved, the solution is filtered, the small Au particles remaining on the filter are accurately washed; then the filter, while still wet, is placed again in the same crucible and burned. The residue is then treated with a few drops of *aqua regia*, the excess of Cl_2, NOCl and HNO_3 is evaporated, care being taken that the solution does not dry out*, 1/2 ml of concentrated HCl is then added, and the solution again evaporated, up to a volume of a few drops. The solution so obtained is washed in a small erlenmeyer, diluted to 40 ∼ 50 ml and titrated with a hydroquinone solution, after addition of 1 ml of KHF_2 solution as buffer (verifying with two spot tests on congored- and tropaeolin OO-indicator papers that the final p_H value of the solution will lie between 2.5 and 3) and of 1 ml of o-dianisidine solution up to complete decoloration*. The results obtained by this method are collected in Table I.

Each tabulated analysis represents the average of four independent determinations. Attention should be paid to one systematic minus error: the Au found is always less than the Au taken; this is probably due to the solubility of Au traces in the acid used in dissolving the CuO. This interpretation is confirmed by the relatively high percent error of the analysis No. 5. Considering the very small Au quantities taken, the precent error is high, although the difference between the Au taken and found (absolute error) is very small (30 γ). The deviation of the single determinations, in reference to their average values, is furthermore remarkable in the case of analyses Nos. 5 and 6, relative to the smallest taken

---

* POLLARD[4] suggests the elimination of excess Cl_2 and nitrous gases by means of an air stream impinging on the surface of the solution, in order to avoid Au losses through evaporation, sublimation or decomposition. But comparative tests have shown that this precaution is not necessary if this elimination is conducted on covered water-bath at 80–85° C.

* According to the titration reaction (*vide infra*), 1 mg Au requires 0.8367 mg hydroquinone. The hydroquinone solution employed had a concentration of 0.4184 g/l, so that 1 ml is exactly equivalent to 0.5 mg Au. For the titration it is convenient to use a microburette graduated in 0.01 ml. The other solutions employed had the following concentrations: KHF_2 5%; o-dianisidine 0.5 g + 2 ml conc. HCl in 500 ml. JAMIESON AND WATSON[6] suggest a more diluted hydroquinone solution, but the change in colour is, in this case, much less distinct.

TABLE I

COLLECTOR: CuS

Analysis	Au taken mg	Precip. reagent	Acid for CuO attack			Au found mg	Error %
			Kind	Conc.	ml.		
1	1.24	H_2S	HNO_3	2 n	2	1.154	— 6.9 ± 2
2	1.24	Na_2S	HNO_3	2 n	2	1.157	— 6.7 ± 2
3	1.24	Na_2S	H_2SO_4	1 n	5	1.186	— 4.4 ± 2
4	0.62	H_2S	HNO_3	2 n	2	0.587	— 5.3 ± 2
5	0.124	H_2S	HNO_3	2 n	2	0.092	— 26 ± 6
6	0.124	Na_2S	H_2SO_4	1 n	5	0.121	— 2 ± 4
7[*]	1.24	H_2S	H_2SO_4	1 n	5	1.167	— 5.9 ± 1

[*] Original solution containing 100 mg of $K_4[Fe(CN)_6]$

Au quantities. It should be noted, however, that JAMIESON AND WATSON[6], without doing any separation, obtain results showing a systematic minus error of about 8%, which for the smallest Au quantities (~ 0.1 mg) reaches 20%.

Analysis No. 7, moreover, shows that the same method may be applied also for Au solutions containing simple or complex cyanides, as *e.g.*, solutions for galvanotechnic or solutions obtained by extracting Au-containing minerals with NaCN. In such cases, cyanides must be previously destroyed with conc. H_2SO_4, the excess acid eliminated and the residue treated with *aqua regia* to dissolve the Au eventually reduced. The $Cu^{\cdot\cdot}$ solution will then be added and the analysis carried out in the described way. This analysis further shows that this method may also be employed for analyses of Au contained in organic materials, after destruction of the organic matter.

To conclude, the systematic error of about -5%, as an average, may be deemed a very satisfactory result, considering the small Au quantities to be analysed and the very simple means employed.

2. *PbS as collector*. The first method described is not convenient if the sample to be analysed contains Pb, even in traces, because in such a case, during the heating of the sulphide, a Pb glass is formed by reaction with the glazing of the crucible, which is not easily soluble and may occlude or dissolve some Au; on the other hand, an unglazed crucible should not be used on account of its porosity, which would be prejudicial during the following attack with diluted acid and the dissolution with *aqua regia*. On the other hand, also, the detection and quantitative determination of Au are frequently carried out in Pb-minerals, where Au is often present, although in very small quantities.

The method applied in this case does not give results as satisfactory as those of the first method, though they may still be useful. To the solution of the sample, always containing about 1 mg Au, some ml of a $Pb^{\cdot\cdot}$-solution are added (final Pb-content not less than ~ 100 mg). The precipitation is carried out with H_2S or Na_2S-solution, after addition of HCl and NaCl, under the same conditions as described above. After filtration, the filter with the sulphides is placed, while still wet, in an unglazed crucible, and covered with a melting mixture* on which a small quantity of NaCl powder is spread. The crucible will be slowly heated in order to remove the water (also the water occluded by NaCl crystals) and to carbonise the filter. When the NaCl crystals no longer crackle, all the material will be melted at about 650° C in a small electric furnace or on a blowpipe. In the melted mass a Pb-globule is formed, which acts as collector of the gold present. After having been cooled, the Pb-globule is freed from the solidified mass by means of acetic acid 1 : 1, and the Pb is attacked with diluted HNO_3 (~ 2 n) on a covered water-bath until the dissolution of Pb is completed. Au remains undissolved in very finely divided particles which will be quantitatively carried on to a filter and thoroughly washed to remove all $Pb^{\cdot\cdot}$. The filter is then perforated and the Au thus separated is collected in a crucible or in a small beaker. After dissolution in *aqua regia* and elimination of Cl_2 and nitrous gases, as described above, the Au is titrated with hydroquinone as in the preceding method.

The greater deviation of the single results from the average values, by this method, is particularly remarkable. The results of the single analyses are collected in Table II. It may be noticed that for very small Au quantities the error becomes positive (more found than taken). This theoretically unaccountable behaviour is probably due to some impurity (Au traces in PbO ?) of the melting mixture, which have a stronger influence in the case of the smallest analysed Au quantities, but the absolute error always remains very small.

TABLE II

COLLECTOR: PbS

Analysis	Au taken mg	Precip. reagent	Au found mg	Error %*
8	1.24	Na_2S	1.190	— 4.3
9	1.24	Na_2S	1.135	— 6.9
10	1.24	Na_2S	1.085	— 12.1
11	1.24	Na_2S	1.150	— 7.3
12	0.124	Na_2S	0.130	+ 4.8
13	0.124	Na_2S	0.135	+ 8.9

* Average error: — 7.6 ± 4 %

REMARKS ON THE TITRATION METHOD

The Au titration will be done by reduction of $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ (as $AuCl_4'$) to metallic Au by means of hydroquinone according to the reaction

$$2\ AuCl_4' + 3\ C_6H_6O_2 = 2\ Au + 3\ C_6H_4O_2 + 6\ H^{\cdot} + 8\ Cl'$$

---

* Composition of the melting mixture: K_2CO_3 30 p.; Na_2CO_3 40 p.; PbO 40 p.; KH-tartrate 5 p.; $Na_2B_4O_7$ 10 p.

which decomposed in the two partial reactions becomes:

$$2\,\mathrm{AuCl_4}' + 6\,e^{*} = 2\,\mathrm{Au} + 8\,\mathrm{Cl}' \tag{1}$$

$$3\,\mathrm{C_6H_6O_2} = 3\,\mathrm{C_6H_4O_2} + 6\,\mathrm{H}^{\cdot} + 6\,e \tag{2}$$

The potential** of the reaction (1) does not depend directly on the p_H value of the medium; the dependence is indirect because the reaction usually takes place in a hydrochloric medium, and the equilibrium (1) depends very strongly on the concentration*** of the Cl' ions, which is of the same order of magnitude as the concentration of the $\mathrm{H}^{\cdot}$ ions, HCl being present in much higher concentration than $\mathrm{HAuCl_4}$. The standard potential of reaction (1) in reference to the normal hydrogen-electrode, is + 1.00 V at 25° C. Taking as a first approximation the actual concentration as resulting from the total dissociation of the reactants, the actual potential of the system (1), referred to about 1 mg Au in 50 ml solution at a total HCl concentration $0.01 \sim 0.001$ n, becomes approximately + 0.84 V.

The standard potential of the system (2) depends directly on the p_H value of the medium: at p_H about 3 it is + 0.52 V. Taking into consideration that the initial concentration of quinone is extremely small, the actual potential of the system (2) becomes more negative: this accounts for the strong reducing action of hydroquinone for the precious metals that have generally very positive standard potentials.

The redox-potential of o-dianisidine is unknown§, but it must lie very near to the $\mathrm{Fe}^{\cdot\cdot}/\mathrm{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}$ potential (+ 0.77 V) because the o-dianisidine is oxidised by $\mathrm{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}$ ions and reduced by $\mathrm{Fe}^{\cdot\cdot}$ ions: hence his redox-potential must be, in order of magnitude, + 0.8 V. Meanwhile, it should be noted that the system

reduced o-dianisidine/oxidised o-dianisidine§§ (3)

is very probably reversible, at least in its first stage of oxidation, as the pink colour characteristic of the oxidised form appears and disappears regularly, within a certain length of time, as often as the indicator is treated with an oxidant or a reductant§§§ the potentials of which are respectively more positive or negative than + 0.8 V. The behaviour as indicator is hence given by the oxidation reaction of o-dianisidine which will be reduced by hydroquinone at the end of the titration, and not by any more or less specific addition-compound with auric gold.

---

* *e* designates 1 electron.

** For electrochemical considerations of this and of the following section see: G. MILAZZO, *Elettrochimica*, Edizioni Italiane, Roma 1947, Chap. II; or any other text-book on electrochemistry.

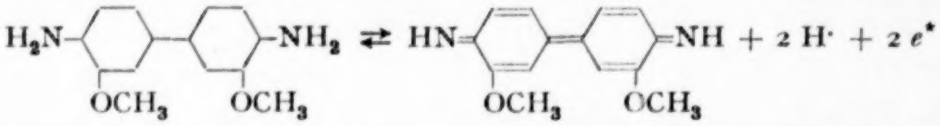
*** Actually, the determining quantity is the activity and not the concentration, butowing to the actual dilution and as a high precision is not very important, concentrations may be used instead of activities.

§ A systematic research of the electrochemical behaviour and properties of o-dianisidine will be treated in a subsequent paper.

§§ The primary oxidation product of o-dianisidine, responsible for the pink colour, is not exactly known, consequently this product will be temporarily named "oxidised o-dianisidine".

§§§ Within certain limits of p_H, which will be specified in the subsequent paper as hinted in the preceding footnotes.

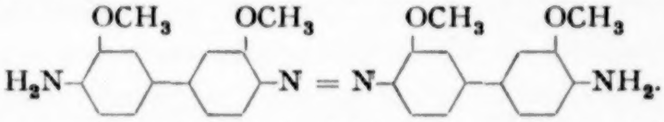
o-dianisidine, immediately after its oxidation, probably assumes the structure of a diiminoquinone, with a series of conjugated double bonds, which accounts for its strong pink colour, namely the displacement of the absorption band from the ultraviolet to the visible region, and precisely in the colour complementary of the red. Hence the primary oxidation-reaction should be the following:



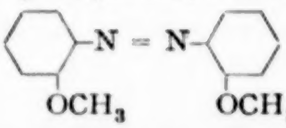
Its potential depends upon the concentration of H$^{\cdot}$ ions of the medium following a law similar to that of the hydroquinone-quinone system. It is, however, scarcely probable that the function $\frac{d\,\varepsilon}{d\,p_H}$ might be rigorously equal for the two systems, because the dissociation constants of the H$^{\cdot}$ ions coming from the $-NH_2$ and $=NH$ groups are different from each other and most likely also from the dissociation constants of the H$^{\cdot}$ ions coming from the –OH groups. It is known that the actual potential of the redox-system also depends on these quantities[9]. The dependence of the actual redox-potential on the p_H value of the medium, in addition to the other chemical properties of system (3), may limit its use as redox-indicator in a more or less restricted field of the p_H value, which was experimentally observed. More precisely, it has been ascertained, by means of titrations at a buffered p_H, with WALPOLE's buffer solution[10] (HCl-NaCH$_3$COO), that the best field for the

---

[*] According to MOIR[8] the diiminoquinone would not be stable, because the o-dianisidine oxidised with FeCl$_3$ in diluted HCl would give an addition compound, between the oxidised and reduced forms, similar to quinhydrone, the chlorhydrate of which (solution in conc. HCl) shows a blue-reddish colour. On the other hand, the compound obtained by dimerisation and transposition of the oxidized, o-dianisidine (with PbO$_2$ in CHCl$_3$ solution) is also known, its formula being $C_{28}H_{28}O_4N_4$ and its structure probably that of an azocompound



Finally, the simple azocompound, obtained by decomposition with NH$_4$OH of the mentioned addition compound similar to quinhydrone, is also known, its structure probably being



The primary oxidation product responsible for the pink colour, developing immediately after oxidation of o-dianisidine with a proper oxidant at a proper p_H value, has not yet been identified. Many considerations (that will be discussed thoroughly in the detailed electrochemical study of this system), based upon the absorption spectra, the solubilities, the behaviour of o-dianisidine solutions oxidised and left undisturbed, suggest the hypothesis that the product of the primary oxidation be really the diiminoquinone, which, as a consequence of different secondary reactions, might be transformed either into the simple azocompound, or into its dimer, or into the addition product similar to quinhydrone.

Au determination lies between p_H values 2.5 and 3. This field may be easily identified by means of congored- and tropaeolin OO-indicator paper, because it shows acid reaction with the first and neutral reaction with the second indicator. All of the analyses have been carried out within the above limits of p_H, testing the acidity of the final solution, ready for the titration, as has been mentioned. If the solution is too acid for HCl, the titration is disturbed, as the pink colour develops very slowly: indeed, under such conditions, the actual potential of the system (1) becomes more negative due to excess of Cl′ ions, while that of the system (3) becomes more positive owing to the increase in the concentration of $H^{\cdot}$ ions, so that the potential difference between the two systems may become so small as to remarkably lower the rate of the reaction between $[AuCl_4]'$ and reduced o-dianisidine, on which the function of o-anisidine as indicator is based. The disturbance caused by the presence of an excess of Cl′ ions was confirmed by some titrations in the presence of NaCl, whereas that caused by an excess of $H^{\cdot}$ ions was confirmed by some titrations made in the presence of H_2SO_4. In both cases a remarkable slowness in the appearance of the pink colour of the indicator was noted. Notwithstanding these observations, titrations at different p_H values in buffered solutions showed that the required hydroquinone is practically independent of the p_H value of the medium within the limits 0.65 and 3.5.

A higher p_H value of the medium, although favourable with regard to the potentials, involves, on the other hand, several inconveniences owing to variations in the colour of the oxidised o-dianisidine and appearance of products of low solubility, apart from the fact that the stability of the system (1) might be altered: at $p_H = 3.5$ the titration is already practically impossible.

In addition to this, it should also be noted that sometimes, due to some occasional unaccountable causes, Au, which because of the reducing action of hydroquinone usually precipitates after a certain length of time, may be immediately transformed into colloidal gold, imparting a slight bluish-purple colour to the solution. This colour greatly hinders an accurate perception of the end point of the reaction and for this reason, in such cases, which are generally very rare, it is advisable to repeat the analysis.

INTERFERENCE CAUSED BY METALS OF THE Pt-GROUP

A survey of the behaviour of Au-solutions when analysed by the above described methods has been extended to those cases, not rare in practice, when in such solutions metals of the Pt-group are also present, in order to ascertain if in such cases these methods may or may not be used.

An examination of the potentials, already published in the literature, of the reactions of these metals, allows to predict *a priori* the occurrence of interferences. Table III collects the published standard potentials[11] of some reduction reactions of metals of the Pt-group which are of interest in this investigation.

TABLE III

Reaction	Standard potential V
$\text{Pdsol} + 4\,\text{Cl}' \rightarrow [\text{PdCl}_4]'' + 2e$	+ 0.629[12][*]
$[\text{PtCl}_4]'' + 2\,\text{Cl}' \rightarrow [\text{PtCl}_6]'' + 2e$ in HCl 1 n.	+ 0.761[13]
$\text{Ru}^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow \text{Ru}^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + e$ in HCl 1.1 n .	+ 0.874[14][**]
$[\text{IrCl}_6]''' \rightarrow [\text{IrCl}_6]'' + e$ in HCl . . .	+ 1.017[15]
$[\text{PdCl}_4]'' + 2\,\text{Cl}' \rightarrow [\text{PdCl}_6]'' + 2e$ in HCl 1 n .	+ 1.286[16]
$\text{Rh}^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow \text{Rh}^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + e$ in H_2SO_4. . .	+ 1.40[17]
$\text{Rh}^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightarrow \text{Rh}^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2e$	+ 1.46[17]

[*] formal potential
[**] Ru-concentration 0.034 g-atom/liter

From this table it may be seen that tetravalent Ru, Ir, Pd and Rh and hexavalent Rh have a remarkably more positive potential than the one estimated for system (3), consequently they will probably oxidize the indicator, thus interfering with the Au determination. The $\text{Pd} + 4\,\text{Cl}'/[\text{Pd Cl}_4]''$ system has a formal potential[*] noticeably lower than that of the indicator, hence at the low concentrations at which the titration is carried out it will have an actual potential which is still more negative. The hydroquinone will first reduce the coloured form of o-dianisidine and, after complete decolouration, the palladous compound; hence it may be anticipated that this last will not interfere with the titration.

The palladic salts may be easily transformed to palladous by successive evaporations with HCl on covered water bath, owing to the instability of tetravalent Pd compounds at a moderately high temperature, so that the presence of Pd will not interfere, if care is taken to reduce it before the Au titration[**]. The same can be said for hexavalent Rh compounds, the tetravalent ones being very unstable in acid solution already at room temperature[18], so that also Rh probably will not interfere. Tetravalent Ir, which is, instead, stable up to the boiling point of the solution, will interfere[***]. For trivalent Ir and Os no prevision is possible, because their reduction potentials are unknown. The only known potential of Pt would seem to indicate that this element probably would not interfere.

Au analyses conducted in the individual presences of Pd, Ir, Rh and Pt, in quantities of the same order of magnitude as Au, have confirmed the above theoretical previsions: namely, Ir interferes strongly and permanently, even after repeated evaporations with HCl on water bath, whereas Pd, already after two evaporations, and Rh after only one, with HCl on water bath do not interfere. A little trouble is caused by the proper colours of Pt and Rh salts (especially the pink colour of $RhCl_3$), because it makes the exact perception of the end point of the reaction a little more difficult and consequently the read volume of the hydroquinone solution less certain. It was not possible to examine the behaviour of Ru and Os, as no compound of these elements was available.

---

[*] The formal potential (in HCl) refers to the total concentration of Pd and HCl of 1 g-atom and respectively 1 mol/liter, without taking into account the degree of dissociation, nor the formation of complexes nor the activity cœfficient.

[**] According to POLLARD[4], Pd interferes, but his statement is based on his procedure of Cl_2 elimination with only a cold air stream. Under such conditions the palladic compounds will not be transformed into palladous, thus interfering with the Au titration.

[***] Some preliminary tests seem to show the possibility of titrating Ir-solutions by hydroquinone and o-dianisidine. It is at present a matter of investigation.

SUMMARY

A simple method has been described for quantitative separation and determination of Au in quantities of about 0.1 to 2 mg. Au is precipitated as Au_2S_3, using CuS or PbS as collector, and determined by a titrated solution of hydroquinone (with *o*-dianisidine as indicator) after eliminating the collector and dissolving in *aqua regia*. The systematic minus error is − 5% with CuS, and rises to − 7% with PbS.

Some theoretical considerations have been made on the course of this titration reaction; furthermore, the possible interferences of some metals of the Pt group have been discussed and tested: under certain conditions Pt and Rh slightly interfere, only with regard to the proper colour of their solutions, while Ir, which is reduced by hydroquinone before the oxidised o-dianisidine, should be previously separated, if present, in order to obtain exact results in the Au analysis.

RÉSUMÉ

Il est décrit une méthode simple pour doser et séparer quantitativement l'or (environ 0.1 à 2 mg d'or). L'or est précipité sous forme de sulfure, Au_2S_3, en utilisant CuS ou PbS comme collecteur. On le dose ensuite à l'aide d'une solution titrée d'hydroquinone (avec l'o-dianisidine comme indicateur), après élimination du collecteur et attaque à l'eau régale. L'erreur est de − 5% avec CuS et alle peut aller jusqu'à − 7% avec PbS.

En se basant sur cette réaction, quelques considérations théoriques ont été faites; d'autre part, l'action de quelques métaux du groupe du platine a été examinée. Dans certaines conditions, Pt et Rh gênent légèrement, par leur propre coloration seulement; tandis que Ir est réduit par l'hydroquinone, avant l'o-dianisidine; il doit être séparé au préalable, si l'on veut obtenir des résultats précis pour l'or.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine einfache Methode, um Gold (ungefähr 0.1 bis 2 mg Gold) zu bestimmen und quantitativ abzuscheiden, wird beschrieben. Das Gold wird als Sulfid Au_2S_3 gefällt, wobei CuS oder PbS als "Sammler" benutzt werden. Nach Entfernung des "Sammlers" und Aufschliessen mit Königswasser wird es mit Hilfe einer eingestellten Hydrochinonlösung (mit o-Dianisidin als Indikator) bestimmt. Der Fehler beträgt −5% mit CuS und kann mit PbS bis zu −7% gehen.

Auf der Basis dieser Reaktion werden einige theoretische Betrachtungen gegeben; andererseits wurde die Einwirkung einiger Metalle der Platingruppe geprüft. Unter gewissen Bedingungen stören Pt und Rh etwas, aber nur durch ihre Eigenfarbe, während Ir durch Hydrochinon vor dem o-Dianisidin reduziert wird; es muss vor der Bestimmung abgetrennt werden, wenn man für Gold genaue Resultate erhalten will.

REFERENCES

[1] *See f.i.*: A. Wogrinz, *Analytische Chemie der Edelmetalle* (*Die Chemische Analyse*, Vol. XXXVI); F. Enke, Stuttgart 1936; *Z. anal. Chem.*, 108 (1937) 266; *Dtsch. Goldschmiede Ztg.*, 43 (1940) 169; *Chem. Zentr.*, 1940, II 2350; R. V. Lundquist, *Eng. Mining J.*, 141 n. 11 (1940) 51.

[2] *See f.i.*: J. M. Lopez de Azcona, P. Pardo, *Spectrochim. Acta*, 2 (1942) 185; V. V. Nedler, *C. A.*, 36 (1942) 1261; V. V. Nedler, F. M. Efendiev, *Chem. Zentr*, (1943) II 1213; A. L. Ostaschevskaya, *C. A.*, 39 (1945) 5200.

[3] *See f.i.*: L. A. Paulsen, S. M. Pewsner: *Chem. Zentr.*, 1938, II, 3431; J. Plank, *C. A.*, 35 (1941) 7872; C. G. Fink, G. C. Putman: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14 (1942) 468; N. S. Poluetkov: *C. A.*, 39 (1945) 3494.

[4] W. B. Pollard, *Analyst*, 62 (1937) 597.

[5] P. E. Wenger, D. Monnier, Y. Rusconi, *Helv. Chim. Acta*, 36 (1947) 1636.

[6] A. R. Jamieson, R. S. Watson, *Analyst*, 63 (1938) 702.

[7] O. E. Zvyagintsew and coworkers, *C. A.*, 36 (1942) 1261.

[9] *See f.i.*: W. M. Clark, *The determination of hydrogen ions*, II. ed., William Wilkins Co., Baltimore 1927, pp. 256 and foll.; D. A. MacInnes, *The principles of electrochemistry*, Reinhold, New York 1939, pp. 289 and foll.

[8] J. Moir, *Chem. Zentr.*, 1914, II, 327.

[10] Walpole, *Biochem. J.*, 105 (1914) 2501, 2521, reported in H.T.S.; Britton, *Hydrogen ions*, II. ed., Chapman & Hall, London 1932, p. 217.

[11] See also tables published in: G. Milazzo, *Elettrochimica*, Edizioni Italiane, Rome 1947, pp. 133 and foll.; *Handbook of chemistry and physics*, XXX ed., Chemical Rubber Publ. Co. Cleveland, 1946, pp. 1416 and foll.

[12] D. H. Templeton, G. W. Watt, C. S. Garner, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 1608.

[13] A. A. Grinberg, V. N. Lavrentev, *Compt. rend. Acad. Sci.*, URSS, 35 (1942) 203, reviewed in C. A., 37 (1943) 1948.

[14] G. Grube, G. Fromm, *Z. Elektrochem.*, 47 (1941) 208.

[15] F. P. Dwyer, H. A. McKenzie, R. S. Nyholm, *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales*, 78 (1946) 260, reviewed in C. A., 40 (1946) 4308.

[16] A. A. Grinberg, A. S. Shamsiev, *J. Gen. Chem.*, USSR, 12 (1942) 55, reviewed in C. A., 37 (1943) 1915.

[17] G. Grube, Bau-tschang Gu, *Z. Elektrochem.*, 43 (1937) 397.

[18] G. Grube, K. H. Meyer, *Z. Elektrochem.*, 43 (1937) 404.

Received June 9th, 1948

THE USE OF SILVER VANADATES AS ABSORBENTS FOR SULPHUR DIOXIDE

by

G. INGRAM

Courtaulds Ltd., Maidenhead, Berks. (England)

INTRODUCTION

Silver orthovanadate has been recommended by the present author[1] as an absorbent for sulphur dioxide and halogens in the micro determination of carbon and hydrogen in organic compounds. The reagent is mounted on granules of pumice and is contained in a long porcelain boat which is heated to a temperature of 650° C. More recently, the absorptive properties of silver orthovanadate for sulphur dioxide at room temperatures have been investigated by BELCHER[2]. The purpose of his investigation was to find solid reagents capable of absorbing sulphur dioxide but not carbon dioxide, which could be used as external absorbents in the determination of carbon in steels. In the course of this latter investigation, the silver orthovanadate was found to behave irregularly as regards its reaction with sulphur dioxide; the first preparation to be used proved to be an effective reagent for sulphur dioxide in the cold, giving a pronounced colour change as it was exhausted, but later preparations were unreactive. BELCHER suggested that an explanation of this irregular behaviour might lie in the fact that a number of different silver salts of the hypothetical vanadic acids is obtained under similar conditions. Only very exact conditions can guarantee the production of one particular type.

Although information in the literature concerning the vanadates of silver is meagre, such as exists supports the foregoing explanation. However, in some cases the conditions given for the production of a particular silver vanadate are conflicting. Many types of silver vanadates are reported and the possibility of polymerization cannot be ruled out. Some of the products obtained in the present investigation differed markedly in colour although they had the same empirical composition.

The most important work dealing with the vanadates of silver is that of BRITTON AND ROBINSON[3]. They carried out a physico-chemical study of the silver vanadates to establish how many true compounds actually exist. They concluded that only the ortho-, pyro- and metavanadates or, to use the nomenclatures they prefer, the 3 : 1, (Ag_2O : V_2O_5), the 2 : 1 and 1 : 1 compounds can be formed. However, one particular vanadate could readily be converted to another by varying the proportions of the reactants used and, in general, mixtures were thus obtained. Boiling or aging also effected the composition of the precipitates.

Although, as stated earlier, this evidence appears to explain the capricious behaviour of the silver vanadates prepared by BELCHER, some further work has since been carried out by the present author, with the object of establishing the correct conditions for the preparation of an "active" sample of silver vanadate. The products obtained under different conditions have been analysed to find the ratio of silver to vanadium and the reactivity towards sulphur dioxide at room temperatures has been examined.

EXPERIMENTAL

I. PREPARATION OF SILVER VANADATES FROM THE CORRESPONDING SODIUM SALTS

The methods used for the first series of preparations were essentially those described by BRITTON AND ROBINSON[3] starting with the corresponding pure sodium salts. The ortho-, pyro- and metavanadates thus obtained yielded analytical figures which were in good agreement with the theoretical figures (Table Ia) but none of these dried compounds would absorb sulphur dioxide in the cold. The method of MOSER AND BRANDL[4] was also used for the preparation of silver orthovanadate, but the analytical figures (Table Ib) for silver and vanadium approached those demanded by the pyrovanadate; a fact also noted by BRITTON AND ROBINSON[3]. It may therefore be concluded that erroneous figures would be obtained if vanadium is determined by this method[5].

Although none of the three compounds obtained by the method of BRITTON AND ROBINSON would absorb sulphur dioxide when dry, it was found that the moist salts absorbed the gas quantitatively with a marked change in colour. Similarly, the dried products when mixed intimately with an equal weight of sodium sulphate decahydrate were also effective.

TABLE I

Silver Vanadate		Ag %	V %	Ag %	V %	Ag %	V %
		a		b		c	
Meta	Found	51.9	24.5				
	Required	51.7	24.6				
Pyro	Found	66.3	15.9	66.8	15.6		
	Required	66.6	15.7				
Ortho	Found	73.7	11.5			74.2	11.2
	Required	73.8	11.6				

II. PREPARATION OF MIXED VANADATES OF SILVER

Mixed silver vanadates were prepared by dissolving vanadium pentoxide in a solution of sodium hydroxide and adding varying quantities of acetic acid prior to precipitation with silver nitrate. None of those preparations would absorb sulphur dioxide in the cold after intensive drying. The moist preparations were not examined. It was noted however that drying had an effect on the colour of the products, which was more pronounced than in the case of the preparations described earlier.

III. PREPARATION OF VANADATES OF SILVER BY FUSION OF VANADIUM PENTOXIDE WITH SODIUM HYDROXIDE

Silver orthovanadate was prepared from the corresponding pure sodium salt obtained from the fusion of vanadium pentoxide and caustic soda. In this case also, the dry product would not absorb sulphur dioxide.

One particular silver salt which was obtained by the above method, but without first separating the sodium salt from the water solution of the fused mass, changed colour after drying at 120° C from an orange yellow to a green colour. The analytical results (Table Ic) showed that it was similar in composition to the orthovanadate. It was found, however, that this product when completely dry absorbed sulphur dioxide until exhausted, with a marked change of colour.

Although all the vanadium pentoxide had reacted during the fusion period, it was suspected that some free alkali was still present in solution when the fused mass was taken up with water resulting in the formation of some silver oxide. From the analytical figures it was obvious that only one of the following mixtures could have been obtained, each having a silver and vanadium content corresponding to silver orthovanadate:

1. $Ag_2O \cdot AgVO_3 \rightarrow Ag_3VO_4$
2. $Ag_2O \cdot Ag_4V_2O_7 \rightarrow 2Ag_3VO_4$

To establish the composition of the active mixture and to ascertain which silver vanadate was present, molecular quantities of each of the ortho, pyro and metavanadates were mixed with molecular quantities of silver oxide and the reactivity of each mixture towards sulphur dioxide examined. The mixture containing silver metavanadate was the only one which absorbed sulphur dioxide.

Such a mixture corresponding to $AgVO_3 \cdot Ag_2O$ has a similar silver and vanadium content to the product described. Also, the properties of each are alike in that both absorb sulphur dioxide in the cold and when completely dry.

IV. PREPARATION OF AN "ACTIVE" REAGENT

To establish the correct conditions for the preparation of the absorbent, the following tests were carried out based on the fact that when silver oxide is extracted with water it partially dissolves forming an alkaline solution.

The various mixtures were also examined for their reactivity towards sulphur dioxide and carbon dioxide. For the latter, a U-tube filled with the test material was placed between the water and carbon dioxide absorption tubes of a micro combustion apparatus. Organic compounds of known carbon content were combusted. In cases where low results were obtained it was assumed that carbon dioxide had been absorbed by the vanadate filling.

For the sulphur dioxide reactivity tests, the gas was generated from a sodium bisulphite solution, dried by means of anhydrone, and swept through the U-tube by means of a stream of oxygen at a rate of 10 ml per minute. The presence of sulphur dioxide issuing from the absorption tube was indicated by means of a bubbler containing 1 ml of acidified 0.001 N potassium permanganate solution.

During this experimental work it was found impossible to prepare an "active" absorbent, unless precipitation of the silver metavanadate was carried out at room temperature. Analysis of products obtained by precipitation at temperatures of 100°, 50° and 15° C showed that in each case the metavanadate was obtained.

Presumably at these higher temperatures the silver salts underwent some change producing mixtures similar in composition to the metavanadate.

1. *Silver Oxide alone, heated at 150° C*

Silver oxide, heated at 150° C for 24 h, either dry or first made into a paste with water, gave a positive alkaline test with phenolphthalein when shaken up with water. Carbon dioxide was absorbed, but sulphur dioxide did not react.

When the silver oxide was heated for periods of upwards to 14 days the same reactions were still observed.

2. *Silver oxide and metavanadate heated at 150° C*

The preparation (2.31 g Ag_2O and 2.07 g $AgVO_3$) was intimately mixed by grinding and left in the oven at 150° C for 24 hours. Large quantities of sulphur dioxide were absorbed by this reagent and only a slight alkaline reaction was obtained when it was extracted with water. All carbon figures (Table II) were

TABLE II

Substance	Wt mg	Found C %	Required C %
Phenacetin	10.430	66.1	67.04
Phenacetin	10.130	66.9	67.04
Phenacetin	10.660	67.06	67.04
Phenacetin	3.814	67.07	67.04
Picric Acid	4.127	31.4	31.44
	10.290	31.72	31.44
Benzoic Acid	4.150	68.75	68.8
	10.630	68.85	68.8

References p. 143.

reasonably satisfactory except the first which was low, presumably because of the slight traces of alkaline material present in the mixture.

Exhaustion of the filling was accompanied by a change in colour from green to brown. It was noticed that fine particle size powder was more efficient than granular size of 10–14 mesh and gave a sharper colour change at the point of exhaustion. With pure sulphur dioxide gas alone, absorption was very rapid with the production of much heat.

3. *Silver oxide and metavanadate, heated at 150° C after moistening*

2.31 g silver oxide and 2.07 g of the metavanadate were ground into a paste with water and dried at 150° C for 24 hours. Sulphur dioxide was absorbed and no alkaline reaction could be observed. Carbon dioxide was not absorbed.

At this stage of the experiments it was observed that when silver oxide in excess of the theoretical amount was included in the mixture the water extract gave an alkaline reaction, whether the mixture was heated moist or dry. Low carbon figures were also obtained showing that some carbon dioxide was also absorbed.

4. *Silver oxide and metavanadate unheated*

Finally a mixture was tested which was mixed dry and without heating. Sulphur dioxide was absorbed but low carbon figures were obtained. An alkaline reaction was obtained when the mixture was extracted with water and tested with phenolphthalein indicator.

5. *Conclusions*

The evidence obtained from the above experiments indicate that although a preparation capable of absorbing sulphur dioxide is produced by grinding together molecular amounts of silver oxide and silver metavanadate, heating at 150° C for several hours is necessary when a product is required which will not absorb carbon dioxide.

DISCUSSION

The evidence obtained during the investigation suggests that combination occurs when silver oxide and silver metavanadate in the proportions of 1 : 1 are heated together for any length of time. That such a combination takes place is substantiated by the fact that although the final product has the same empirical composition as silver orthovanadate, the materials have entirely dissimilar properties.

Thus, silver orthovanadate prepared by the usual precipitation methods will only react with sulphur dioxide at room temperatures in the presence of water, whereas the heat treated mixture reacts quite readily when dry. Further, if the unheated mixture is extracted with water partial solution of the silver oxide occurs, which may readily be detected by means of its alkaline reaction or by the addition of a chloride solution. The heat treated mixture gives neither of these tests if the two components are in equal molecular proportions. Silver orthovanadate is also markedly different in colour from the mixture, which assumes a dark green colour after heating for several hours.

Finally, the unheated mixture will absorb carbon dioxide due to the presence of free silver oxide whereas the heated one does not.

Therefore as it is known that polymers of vanadic acids exist, it seems possible that polymers of the silver salts may also exist which seems to be the only explanation of this phenomenon.

The product just described is very suitable as an external absorbent for sulphur dioxide at room temperatures. Such an absorbent has great application especially in the determination of carbon in sulphur containing steels.

Whilst presumably the product could be obtained by precipitation methods directly, this investigation confirms the uncertainties involved in preparing such a product. The silver oxide-metavanadate method ensures much more effectively the production of an "active" reagent.

Two other vanadium compounds were examined as possible absorbents of sulphur dioxide during the course of this investigation, namely, vanadium pentoxide and vanadyl di-sulphate, but both proved ineffective.

Manganese dioxide and silver permanganate were also recommended by BELCHER[2] who found that the former is extremely efficient for removing sulphur dioxide. He preferred it to the silver permanganate owing to its cheapness and ease of preparation. The commercial product is stated to be readily convertible to an "active" state. However, as the ($Ag_2O.AgVO_3$) product gives an indication of its exhaustion by a sharp colour change, preference for its use may arise.

The colour change indicating the exhaustion of silver permanganate is also extremely good, but owing to the tedious and inconvenient method required for its preparation, the other absorbents are to be preferred. The vanadium compound might find special application in the determination of carbon in compounds containing halogens besides sulphur and would have advantages in this particular case.

SUMMARY

A new solid absorbent for sulphur dioxide is described which is effective at room temperatures, and which does not absorb carbon dioxide. Exhaustion of the filling is indicated by a change in colour from green to brown.

The reagent is prepared by heating molecular quantities of silver oxide and silver metavanadate together at 150° C. Evidence is given that on such treatment the two silver salts combine, forming a product having the same empirical composition as silver orthovanadate but different as regards its properties from the orthovanadate produced by the usual precipitation method.

References p. 143.

RÉSUMÉ

On propose un nouvel absorbant de l'anhydride sulfureux, à température ordinaire, ne retenant pas l'anhydride carbonique. La saturation est indiquée par un changement de couleur, du vert au brun.

Le réactif est préparé par chauffage à 150° C de l'oxyde d'argent et du métavanadate d'argent, en quantités environ équimoléculaires. Ainsi les deux composés se combinent, en donnant un produit ayant la composition de l'orthovanadate d'argent, mais présentant des propriétés différentes du sel obtenu par précipitation.

ZUSAMMENFASSUNG

Ein neues, festes, Adsorbens für Schwefeldioxyd wird beschrieben, das bei Zimmertemperaturen wirksam ist und kein Kohlendioxyd absorbiert. Erschöpfung der Füllung wird durch einen Farbwechsel von grün nach braun angezeigt.

Das Reagens wird bereitet, indem man molekulare Mengen Silberoxyd und Silbermetavanadat zusammen auf 150° erhitzt. Es wird bewiesen, dass bei dieser Behandlung die beiden Silbersalze sich verbinden, wobei ein Produkt entsteht, das dieselbe empirische Zusammensetzung wie Silberorthovanadat hat, sich aber in seinen Eigenschaften von dem nach der gewöhnlichen Präzipitationsmethode bereiteten Produkt unterscheidet.

REFERENCES

[1] G. INGRAM, *J. Soc. Chem. Ind.*, 62 (1943) 175.
[2] R. BELCHER, *Ibid.*, 64 (1945) 111.
[3] H. T. S. BRITTON AND R. A. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, (1930) 2328 (1933) 516.
[4] MOSER AND BRANDL, *Monatsh.*, 51 (1929) 169.
[5] A. I. VOGEL, *Quantitative Inorganic Analysis*, (1945) 556.

Received July 7th, 1948

THE DETERMINATION OF MANGANESE BY THE PEROXIDISULPHATE METHOD

by

FOLKE NYDAHL

Laboratory of Analytical Chemistry, University of Upsala (Sweden)

INTRODUCTION

The peroxidisulphate method for the colorimetric determination of manganese, originally proposed by MARSHALL[1], seems at present to be considered as of little reliability. Thus, *e.g.*, WILLARD AND GREATHOUSE[2] have stated: "The persulphate method has long been recognized as being erratic; the true permanganate colour is not always obtained and oxidation is often incomplete. The color frequently fades after a short time. Fairly close control of the time of heating and of the concentration of acid and of manganese is necessary to obtain accurate results and to prevent the formation of manganese dioxide. Traces of chloride give an opalescence of silver chloride which must be coagulated and filtered off before comparison can be made".

On account of such distressing experiences the peroxidisulphate method seems to be disregarded in favour of the periodate method of WILLARD AND GREATHOUSE. As a matter of fact, SANDELL[3], in his excellent monograph on the colorimetric determination of traces of metals, considers periodate to be by far the best reagent for the oxidation of manganese prior to its colorimetric determination.

There is, however, an objection to the periodate method. The oxidation of manganese in very dilute solutions takes a considerable time even if it is carried out in the way proposed by RICHARDS[4] and with addition of silver nitrate according to KOROLEFF[5]. In fact, in experiments in this laboratory, the oxidation of 1 μmol of manganese in 100 ml at the optimum conditions given by RICHARDS, had taken place only to 49 % in 1 hour on the steam bath and to 57% in 2 hours; in the presence of 0.1 mmol of silver nitrate the corresponding figures were 86 and 91%.

On the contrary, when peroxidisulphate is used as oxidant, the permanganate colour appears immediately when the solution is heated to boiling and the reaction is complete after a few seconds even in most dilute solutions. This fact is of great value in the analysis of the very dilute solutions encountered in the form of natural waters and extracts of soils or biological materials. On account of that reason the author has made the present investigation of the optimum conditions of the peroxidisulphate method in order to overcome the previously mentioned disadvantages. The author has also intended to eliminate the interfering effects of smaller amounts of chlorides and organic matter always present in samples of the kind mentioned.

I. THE EXTINCTION OF PERMANGANATE SOLUTIONS

In order to get a basis for comparing the analytical results, the extinction was determined for solutions of permanganate. The determinations were carried out spectrophotometrically by a "Lumetron Photoelectric Colorimeter Model 402-E" using the filter M 515. This filter is of course not strictly monochromatic. Its absorption minimum does not fully coincide with the absorption maximum (525 mμ) of permanganate solutions and the extinction coefficient will consequently vary with the concentration. For that reason the extinction coefficient was determined for various concentrations and depths of solution. The permanganate solutions were prepared by dilution of 0.02 M potassium permanganate, standardized against sodium oxalate. To avoid reduction of the permanganate the solutions were diluted with 1 M sulphuric acid which had been boiled after addition of 1 g of potassium periodate per litre. The extinction values given in Table I are certainly of no general interest as they are valid only for the instrument used, but they are given here because they were subsequently used as standards for comparing the results of analysis.

TABLE I

THE EXTINCTION OF PERMANGANATE SOLUTIONS DETERMINED IN THE LUMETRON SPECTROPHOTOMETER WITH THE FILTER M 515

The extinction coefficient, k_s, gives the extinction of 1 μmol of manganese in 1 ml for a depth of solution of s cm.

Depth 0.5 cm			Depth 2 cm			Depth 10 cm		
Mn, μmoles per 100 ml	Extinction	$k_{0.5}$	Mn, μmoles per 100 ml	Extinction	k_2	Mn, μmoles per 100 ml	Extinction	k_{10}
120	0.971	0.809	40	1.210	3.025	8	1.223	15.29
80	0.675	0.844	20	0.660	3.300	4	0.668	16.70
60	0.516	0.860	10	0.342	3.42	2	0.345	17.25
30	0.263	0.877	4	0.139	3.48	1	0.175	17.5
12	0.107	0.89	2	0.070	3.50	0.4	0.070	17.5
6	0.053	0.88	0.8	0.028	3.5	0.2	0.035	17.5

In connection with these experiments investigations were made to determine whether the extinction of the permanganate was influenced by varying acidity of the solution. A solution of 0.02 M potassium permanganate was diluted with solutions of nitric acid containing small amounts of ammonium peroxidisulphate. The manganese concentration was 20 μmoles per 100 ml and the nitric acid concentrations 1, 0.2 and 0.01 M. All these solutions gave an extinction of 0.661 for a depth of 2 cm, which closely agrees with the corresponding figure of Table I, found in 1 M sulphuric acid. There is consequently no variation of the extinction with the acidity between the limits here investigated.

II. PROCEDURE

The experiments were, if not otherwise stated, carried out in the following way. Only reagent quality chemicals were used.

Manganese standard solution: 100 ml of 0.02 M potassium permanganate solution, standardized against sodium oxalate, were pipetted into a 1000 ml volumetric flask, acidified with 5 ml of 1 M sulphuric acid, reduced by addition of sodium sulphite solution drop by drop and made up to the mark. The solution contains 2 μmoles of manganese per ml. Other dilutions were prepared as needed.

To a measured amount of the manganese solution were added the proper amounts of acid, silver nitrate and ammonium peroxidisulphate. The total volume was kept at about 90 ml. The solution was brought to boiling in a conical flask or a 100 ml volumetric flask. The flask was then removed from the flame and left to stand for one minute before cooling under the tap. After dilution to 100 ml the extinction was determined as described under I.

The reagent blanks were determined in the same way. A measurable extinction was obtained only in solutions containing large amounts of phosphoric acid.

III. EFFECT OF THE SILVER CONCENTRATION

An attempt to oxidize manganese by peroxidisulphate in nitric acid solution in the absence of silver ions will produce a precipitate of manganese dioxide or, at higher nitric acid concentrations, no noticeable change of the solution. MARSHALL has pointed out, however, that the silver concentration must not be too high, as there is then some danger of silver peroxide precipitating. In fact, own experiments showed this to be the case when more than a couple of millilitres of 0.1 M silver nitrate were used in 100 ml of solution.

From the many papers (for references see for instance SNELL AND SNELL[6]) describing the peroxidisulphate method it is seen that a few drops of a 5% silver nitrate solution to 100 ml is the usual quantity. In the presence of chlorides it is naturally somewhat more difficult to get the proper excess. Methodical experiments concerning the maximum or minimum concentrations of silver do not seem to have been carried out. Yet the latter is of great interest as it is possible that the silver concentration may be decreased to such low values that there is no trouble from precipitating silver chloride.

Experiments to test this hypothesis gave the following results. When manganese was oxidized in a solution containing 1–2 ml of concentrated nitric acid per 100 ml, the silver concentration could be decreased to 10^{-6} M. Lower nitric acid concentration as well as lower concentration of silver produced precipitates of manganese dioxide. At higher nitric acid concentrations the oxidation failed. The same results were obtained in sulphuric acid solutions. On the contrary, if manganese was oxidized in a solution of phosphoric acid, which forms soluble compounds with tri- and tetravalent manganese, the silver concentration could be decreased to 10^{-8} M at widely varying phosphoric acid concentrations*. The oxidation at the lowest silver concentrations is, however, extremely slow and depends on certain experimental conditions.

On account of reasons which will be discussed later on, it was found inconvenient to use only phosphoric acid for acidifying the solutions. Nor was it advisable to keep the silver concentration at its minimum value as this would narrow the experimental conditions. In further experiments the silver concentration has been kept at 10^{-5} M corresponding to 1 ml of 0.001 M silver nitrate in 100 ml. No interference from possibly precipitated silver chloride has been observed.

IV. EFFECT OF ACIDITY

Experiments were carried out as described in II. To the manganese solution were added 1 ml of 0.001 M silver nitrate and varying amounts of nitric, sulphuric and phosphoric acids.

TABLE II

EFFECT OF ACID AND ITS CONCENTRATION ON THE OXIDATION OF MANGANESE

Volume 100 ml, 1 g of ammonium peroxidisulphate, 1 ml of 0.001 M silver nitrate

Molarity of acid	80 μmoles of Mn, depth 0.5 cm. Extinction in			20 μmoles of Mn, depth 2 cm. Extinction in			2 μmoles of Mn, depth 10 cm. Extinction in		
	HNO_3	H_2SO_4	H_3PO_4	HNO_3	H_2SO_4	H_3PO_4	HNO_3	H_2SO_4	H_3PO_4
2	No col.	No col.	0.676	—	—	0.665	No col.	No col.	0.349
1	MnO_2	MnO_2	0.676	0.090	0.344	—	0.344	0.345	—
0.5	,,	,,	0.674	0.668	0.662	0.648	0.346	0.346	—
0.2	,,	,,	0.674	MnO_2	MnO_2	—	0.347	—	—
0.1	,,	,,	0.668	,,	,,	—	0.356	—	—
0.05	,,	,,	MnO_2	,,	,,	0.662	0.363	0.359	0.346
Calculated extinction, see Table I	0.675			0.660			0.345		

The results of Table II show that the useful range of concentration of acid and manganese is appreciably larger in phosphoric than in nitric or sulphuric acid solution in accordance with the earlier results of ALTEN AND WEILAND[7]. The optimum concentrations of nitric and sulphuric acids lie about 0.5 M. If the concentrations of these acids are 0.2 M or lower and the concentration of manganese not so high as to give a noticeable precipitate of manganese dioxide, the results are nevertheless somewhat high, probably depending on colloidally precipitated dioxide. This seems to be the cause of not obtaining the true permanganate colour mentioned by WILLARD AND GREATHOUSE and others.

---

* As a matter of fact, this reaction may be used as a fairly sensitive and specific test for silver.

References p. 157.

The following points were now considered in order to arrive at the proper acid and concentration of acid for the oxidation of manganese.

1. A solution acidified with nitric or sulphuric acid only, allows a rather narrow range of concentration of manganese.

2. A solution acidified with phosphoric acid only was considered inconvenient because the author intended to complexely bind chlorides present by addition of mercuric sulphate to form complex compounds, which is impossible in phosphoric acid solution on account of the formation of sparingly soluble mercuric salts. Moreover it was shown that the oxidation by peroxidisulphate of organic matter always present in natural waters and soil extracts was rather slow at the relatively high p_H of a phosphoric acid solution.

From these considerations it was found that the oxidation of manganese was best carried out in a solution of 0.3 M nitric acid and at least 0.1 M phosphoric acid. This concentration of nitric acid is sufficiently high to prevent precipitation of mercuric salts. On the other hand, the nitric acid concentration must not be essentially higher, while the acidity increases during boiling on account of the formation of sulphuric acid by the decomposition of peroxidisulphate. Thus, by oxidation of organic matter, considerable amounts of peroxidisulphate will be consumed, but if the nitric acid concentration is chosen to be not more than 0.3 M, the resulting sum of the nitric and sulphuric acid concentrations will not exceed the optimum concentration of 0.5 M before at least 4.5 g of ammonium peroxidisulphate have been decomposed.

The phosphoric acid concentration is of smaller importance as long as it exceeds 0.1 M.

V. ELIMINATION OF THE INTERFERENCE OF CHLORIDES

Even small amounts of chloride will interfere by reduction of the permanganate. Thus, in an experiment, the presence of 0.04 mmoles of hydrochloric acid in 100 ml caused precipitation of manganese dioxide and 0.1 mmoles prevented any oxidation. The presence of only 0.01 mmol of hydrochloric acid had no noticeable effect.

As natural waters and soil extracts contain chlorides in smaller or larger amounts it was found necessary to use some means of lowering the chloride concentration. Complex formation by addition of Hg^{+2} as mercuric sulphate was found to serve the purpose.

For practical purposes, especially in water analysis, it is convenient to have all reagents in a single solution. For that reason the following solution was made up.

75 g of mercuric sulphate were dissolved in 400 ml of concentrated nitric acid and 200 ml of water. 200 ml of 85% phosphoric acid and 0.2 mmol of silver nitrate were added and the solution cooled and made up to 1 litre. 5 ml of this *Hg-solution* were taken to about 100 ml of the solution to be oxidized. The composition of the latter was consequently:

$HgSO_4$ . . . . . 0.0125 M
HNO_3 . . . . . 0.3 M
H_3PO_4 . . . . . 0.15 M
$AgNO_3$ . . . . . 0.00001 M

in accordance with the considerations given in IV. Peroxidisulphate must of course be added in solid form as it does not keep in solution.

Theoretically, 1 mole of mercuric sulphate will bind 2 moles of chloride ions. 5 ml of the Hg-solution will consequently take care of 2.5 mmoles of chloride ion. That this is the case will be seen from the results of Table III.

TABLE III

ELIMINATION OF THE INTERFERENCE OF CHLORIDES BY ADDITION OF MERCURIC SULPHATE

Volume 100 ml, 20 μmoles of manganese, 1 g of ammonium peroxidisulphate

Hg-solution, ml	Hg added as Hg-solution, mmoles	NaCl added, mmoles	Extinction
5	1.25	2.5	0.662
5	1.25	2.6	No colour
10	2.5	5.0	0.662
10	2.5	5.2	No colour
Calculated extinction, see Table I			0.660

If the percentage of chloride in the sample is too large to be taken care of by the mercuric sulphate added, this will generally announce itself by a strong odour of chlorine and the permanganate colour fails to appear. In some cases the analysis can be continued after addition of the proper amount of solid mercuric sulphate.

VI. EFFECT OF THE PRESENCE OF BROMIDES AND IODIDES

In connection with the elimination of the effects of chlorides on the oxidation of manganese it is of interest to know if bromides and iodides may also be rendered harmless by the same agent. Experiments to this purpose were carried out and the experimental conditions and results are given in Table IV.

TABLE IV

OXIDATION OF MANGANESE IN THE PRESENCE OF BROMIDES AND IODIDES

Volume 100 ml, 5 ml of Hg-solution, 1 g of peroxidisulphate

Added			Depth of soln, cm	Extinction	Mn found, µmoles	Difference, µmoles	Difference, %
Mn, µmoles	KBr, µmoles	KI, µmoles					
20	10	—	2	0.274	7.97	−12	−60
0.1	10	—	10	0.019	0.11	+ 0.01	+10
20	5	—	2	0.661	20.02	+ 0.02	+ 0.1
0.1	5	—	10	0.019	0.11	+ 0.01	+10
20	—	10	2	0.661	20.02	+ 0.02	+ 0.1
0.1	—	10	10	0.019	0.11	+ 0.01	+10

While iodides do not interfere in a concentration of 10 µmoles in 100 ml, the same concentration of bromides will cause incomplete oxidation at higher manganese concentrations. If the concentration of bromides is further increased the oxidation is completely inhibited. A bromide concentration of 5 µmoles in 100 ml will, however, do no harm.

Bromine may be easily volatilized by acidifying the solution with phosphoric acid, addition of a small amount of peroxidisulphate and boiling for a couple of minutes; the Hg-solution is then added and the analysis continued.

VII. EFFECT OF THE PEROXIDISULPHATE CONCENTRATION

Theoretically 1 g of ammonium peroxidisulphate would suffice for oxidizing 1 mmol of Mn^{+2}. The peroxidisulphate will, however, decompose, especially at higher temperatures. It is therefore good practice to use an ample excess.

Experiments carried out under the following conditions; 20 µmoles of manganese, 2 mmoles of sodium chloride, 5 ml of Hg-solution in a volume of 100 ml and with 0.25, 0.50, 1, 2 and 4 g of ammonium peroxidisulphate, all gave extinctions between 0.661–0.663 for a depth of 2 cm (figure of Table I: 0.660). An excess of peroxidisulphate will consequently do no harm.

VIII. VARIATION OF THE AMOUNT OF MANGANESE WHEN USING THE Hg-SOLUTION

The oxidation of manganese when using the Hg-solution was tested at varying amounts of manganese. The experimental conditions and results are found in Table V.

At the highest manganese concentrations a small amount of the manganese precipitated as dioxide. In these cases 2 ml of phosphoric acid were added and the manganese reduced, without cooling, by addition of 1 or 2 drops of a 10% solution of hydroxylamine sulphate. Continued heating completed the oxidation

TABLE V

DETERMINATION OF MANGANESE WHEN USING THE Hg-SOLUTION

Volume 100 ml, 5 ml of Hg-solution, 1 g of peroxidisulphate

Mn added, μmoles	Depth of soln, cm	Extinction	Mn found, μmoles	Difference, μmoles	Difference, %
100*	0.5	0.824	99.6	—0.4	—0.4
50*	0.5	0.431	49.7	—0.3	—0.6
40	0.5	0.348	39.9	—0.1	—0.3
20	2	0.648	19.6	—0.4	—2.0
10	2	0.341	9.97	—0.03	—0.3
4	10	0.663	3.97	—0.03	—0.8
1	10	0.175	1.00	0.00	0
0.2	10	0.035	0.20	0.00	0
0.1	10	0.017	0.10	0.00	0
In the presence of 2 mmoles of NaCl:					
100*	0.5	0.818	98.9	—1.1	—1.1
50	0.5	0.432	49.8	—0.2	—0.4
40	0.5	0.349	40.0	0.0	0.0
20	2	0.664	20.1	+0.1	+0.5
10	2	0.343	10.03	+0.03	+0.3
4	10	0.668	4.00	0.00	0.0
1	10	0.176	1.01	+0.01	+1
0.2	10	0.035	0.20	0.00	0
0.1	10	0.019	0.11	+0.01	+10

* Part of the manganese precipitated as dioxide. The oxidation was repeated after addition of phosphoric acid, and reduction by hydroxylamine.

without difficulties. Different means of reduction were tried but hydroxylamine sulphate was found to be the best. In the oxidation of these large amounts of manganese a clear dark brown solution will be obtained at first and the permanganate colour will appear after a boiling period of about 1 minute.

The concentration of manganese may vary between the limits investigated, 100–0.1 μmoles (5.5–0.0055 mg) per 100 ml. The relative error of the determination in the absence of interfering substances is generally below 1%. The presence of 2 mmoles of sodium chlorides does not interfere.

IX. INFLUENCE OF THE METHOD OF HEATING

In the literature one often finds the statement that the oxidation should be carried out by heating in a water bath. The cause of this seems to be the assumption that manganese dioxide would not be precipitated so easily if the sides of the vessel were not overheated as is the case over a free flame.

On the contrary to this, experiments carried out under the conditions given in Table V, showed that the risk of precipitating manganese dioxide was greater when the solution was slowly brought to the boiling point. When the solution was brought to boiling in about 2 minutes, amounts of manganese up to 50 μmoles could be oxidized without extra addition of phosphoric acid, but if the time was extended to 5–10 minutes, the permissible amount of manganese was only 20 μmoles. The oxidation proceeds also at room temperature, though very slowly; in this case, however, only 1 μmol of manganese may be present if precipitation of dioxide is to be prevented.

X. OXIDATION OF MANGANESE IN THE PRESENCE OF ORGANIC MATTER

Organic matter which happens to be present during the oxidation of manganese will also be oxidized, partly by the peroxidisulphate directly, and partly on the way over the permanganate. If it is assumed that the latter reaction predominates, it will be seen that manganese itself will serve as a catalyst. Experiments proved this to be true; the oxidation of organic matter proceeds more quickly at higher concentrations of manganese. In this connection a few other metallic salts were tested as to their catalytic effect and it was found that cobalt will accelerate the combustion (possibly by the valency change $Co^{+3} + e = Co^{+2}$; $E_0 = 1.82$ volt) as it also will catalyse the oxidation of Mn^{+2} to MnO_4^-. In the latter case it was, however, by no means so strong a catalyst as silver. The cobalt salts are, however, coloured, which would have made it necessary to apply a correction for their extinction and their use was therefore abandoned as impracticable.

The organic matter will as a rule not undergo complete decomposition to water and carbon dioxide but will form intermediate compounds which are fairly, though not quite, resistant to permanganate. In this case it is therefore important to determine the extinction as soon as possible after the oxidation.

The oxidation of manganese in the presence of small amounts of water-soluble organic compounds presented no other changes in the method than somewhat prolonged boiling and the necessity of further addition of peroxidisulphate. The following comparison will give an idea of the facts. The experimental conditions were: 10 μmoles of manganese, 5 ml of Hg-solution, volume 100 ml. The extinction was determined ½ hour after cooling and dilution to the graduation mark.

100 mg of sucrose added. Boiling for 5 minutes with extra addition of 2 g of peroxidisulphate. The colour appears after 1 minute. Manganese found: 10.09 μmoles. Error: +0.9%.

100 mg of glycine added. Boiling for 5 minutes with extra addition of 2 g of peroxidisulphate. The colour appears immediately. Manganese found: 9.89 μmoles. Error: −1.1%.

100 mg of gelatine added. Solution somewhat turbid. Boiling for 15 minutes with extra addition of 3 g of peroxidisulphate. The colour appears after 1 minute. Manganese found: 9.91 μmoles. Error: −0.9%.

100 mg of uric acid added. Boiling for 15 minutes with extra addition of 3 g of peroxidisulphate. The colour appeared immediately. The uric acid had dissolved after about 10 minutes. Manganese found: 9.85 µmoles. Error: −1.5%.

Soil extracts and waters of marshy origin are as a rule straw-coloured from humic acids which seem to be the essential constituents of their organic matter. The oxidation of such solutions meets with no difficulties. Occasionally soil extracts are coloured more or less dark brown. When these extracts are acidified, the humic acids precipitate and their rate of decomposition is decreased. By oxidation the brown precipitate is decolorized and only slowly dissolved.

To avoid the lengthy boiling periods, necessary to eliminate the last traces of turbidity, a method was worked out to correct the total extinction for the extinction caused by the turbidity. After determination of the total extinction the permanganate was accordingly reduced and the extinction was again determined and applied as a correction. This method implies also a correction for the zero point of the instrument. The reduction is most conveniently done by addition of one drop of a 1% hydroquinone solution to the contents of the absorption cell. Other means of reduction were also tested but with no success. Thus hydroxylamine or oxalic acid reacts too slowly at room temperature; sodium sulphite will also reduce the mercuric salts which may produce a precipitate; ferrous sulphate will be too rapidly oxidized by the excess of peroxidisulphate.

A solution of humic acids was prepared by extraction of a peat soil with dilute ammonium hydroxide. The percentage of organic matter, 4.27 g per litre, was

TABLE VI

OXIDATION OF MANGANESE IN THE PRESENCE OF HUMIC ACIDS

Volume 100 ml, 5 ml of Hg-solution, 2–5 g of ammonium peroxidisulphate (see text)
The humic acid solution contained 4.27 g per litre of organic matter.

Humic acid soln added, ml	Mn added as		Time of heating, min.	Depth of soln, cm	Extinction found			Mn found, µmoles	Difference µmoles	Difference %
	humic acid soln, µmoles	standard soln, µmoles			a directly	b after reduction	a–b			
0.5	0.01	20	3	2	0.656	0.001	0.655	19.84	−0.17	−0.9
0.5	0.01	10	3	2	0.342	0.001	0.341	9.97	−0.04	−0.4
0.5	0.01	4	3	10	0.672	0.007	0.665	3.98	−0.03	−0.8
0.5	0.01	1	3	10	0.178	0.002	0.176	1.01	0.00	0
0.5	0.01	0.2	3	10	0.039	0.002	0.037	0.21	0.00	0
0.5	0.01	0.1	3	10	0.025	0.005	0.020	0.11	0.00	0
0.5	0.01	0	3	10	0.004	0.002	0.002	0.01	0.00	0
5	0.12	20	40	2	0.670	0.002	0.668	20.16	+0.04	+0.2
5	0.12	10	40	2	0.353	0.003	0.350	10.23	+0.11	+1.1
5	0.12	4	40	10	0.703	0.009	0.694	4.17	+0.05	+1.2
5	0.12	1	40	10	0.205	0.008	0.197	1.13	+0.01	+1
5	0.12	0.2	40	10	0.066	0.008	0.058	0.33	+0.01	+3
5	0.12	0.1	40	10	0.046	0.005	0.041	0.23	+0.01	+5
5	0.12	0	40	10	0.030	0.007	0.023	0.13	+0.01	+8
25	0.60	0	60	10	0.114	0.008	0.106	0.60	0.00	0
50	1.20	0	60	10	0.231	0.019	0.212	1.22	+0.02	+1.7

determined as the total solids corrected for the ignited residue. The manganese content was determined after evaporation and ignition of 50 ml of the solution and were found to be 24.0 μmoles per litre.

Experiments were carried out with varying additions of humic acid solutions. The results are given in Table VI. The presence of 0.5 ml of the humic acid solution produced a liquid of the same colour as is generally obtained in marshy waters or in soil extracts. The permanganate colour appeared immediately at the boiling point. The boiling was continued for 2 or 3 minutes and about 1 g of peroxidisulphate was further added. In spite of the short time of boiling, the turbidity was small. The relative error is below 1%.

In the presence of 5 ml of humic acid solution, a dark brown liquid was obtained. In this case it was found necessary to extend the time of heating. When the solutions had been brought to the boil they were put on the steam bath for 40 minutes. Peroxidisulphate was added every 5–10 minutes in a total amount of about 5 g. The relative error is about 1% at the higher manganese concentrations. At the lower concentrations the relative error is larger but the absolute error not greater than 0.01 μmol of manganese.

Experiments were also carried out in the presence of 25 and 50 ml of humic acid solution. In this case the solutions were black brown, and opaque for a depth of only a few cm. Even here, however, the oxidation could be carried out with satisfactory results if the time of heating was extended to 1 hour.

XI. THE CONSTANCY OF THE PERMANGANATE COLOUR

Mn^{+2} is oxidized to MnO_4^- by peroxidisulphate also at room temperature. It may therefore be presumed that the oxidized solutions are stable as long as there is an excess of peroxidisulphate and no reducing compounds are present. On account of this it is of interest to know the rate of decomposition of peroxidisulphate under the special circumstances at the oxidation of manganese. To this purpose the excess of peroxidisulphate was determined after oxidation of 2 μmoles of manganese in 100 ml in the presence of 5 ml of the Hg-solution and 1 g of ammonium peroxidisulphate. The latter salt was added as a freshly prepared solution containing 1 g of the salt in 10 ml.

The peroxidisulphate was determined according to Kurtenacker and Kubina[8]. Phosphoric acid and an excess of ferrous sulphate solution were added to the sample. After ½ minute the excess was determined by back titration with 0.02 M potassium permanganate. Good results were obtained in controls with pure peroxidisulphate and special experiments showed that the presence of mercuric sulphate and nitric acid, added in the form of the Hg-solution, did not interfere.

From these experiments it is evident that the decomposition of the peroxidisulphate, though rapid at 100° C, yet at room temperature proceeds fairly slow. To maintain an excess of peroxidisulphate the solution should consequently be cooled to room temperature as soon as the oxidation is complete. If the solution is heated for a longer time, some peroxidisulphate should be added before cooling.

Procedure of manganese oxidation	*Excess of peroxidisulphate found, per cent of added amount*
Boiling for 1 minute. Cooling under the tap:	
Analysis immediately	59
Analysis after 12 hours	52
Boiling for 1 minute. Cooling in the air:	
Analysis immediately	10
Analysis after 12 hours	10
Boiling for 5 minutes. Cooling under the tap:	
Analysis immediately	7.5

As the rate of decomposition of peroxidisulphate may be assumed to be proportional to the amounts of peroxidisulphate present, it is more economical, for longer heating times, to add the salt in several small portions than in a few large ones.

The decomposition of peroxidisulphate, according to KURTENACKER AND KUBINA, is catalysed by silver. The low concentration of silver used in the present method is also in this respect an advantage.

TABLE VII

CONSTANCY OF THE PERMANGANATE COLOUR

The extinction was determined 24 hours after the oxidation. Volume 100 ml, 5 ml of Hg-solution, 1 g of peroxidisulphate, 1.5 mmoles of sodium chloride

Mn added µmoles	Depth of soln, cm	Extinction	Mn found, µmoles	Difference, µmoles	Difference, %
20	2	0.659	19.98	—0.02	—0.1
10	2	0.343	10.03	+0.03	+0.3
4	10	0.663	3.97	—0.03	—0.8
1	10	0.176	1.01	+0.01	+1
0.2	10	0.035	0.20	0.00	0
0.1	10	0.020	0.11	+0.01	+10

The constancy of the permanganate colour in the absence of reducible matter is evident from the experiments of Table VII. Also in the presence of certain amounts of chlorides the extinction may be determined 24 hours after the oxidation. A similar experiment carried out in the presence of 5 ml of the humic acid solution (see X, p. 152) gave results about 10% too low when the extinction was determined after 24 hours. When the manganese has been oxidized in the presence of organic matter the extinction should, as said before, be determined as soon as possible.

References p. 157.

Special attention should be applied to the quality of the distilled water used for diluting the sample after oxidation. If there is any doubt as to its freedom from reducing substances it is better to dilute the sample with approximately 0.1 M nitric acid which has been boiled for a minute after addition of some peroxidisulphate.

This investigation has been aided by a grant from the Agricultural Research Council of Sweden.

SUMMARY

The colorimetric determination of manganese according to the periodate method requires a rather long period of heating for the full development of colour, especially in extremely dilute solutions. This fact led the author to investigate the possibilities of the faster peroxidisulphate method which for several reasons has been considered as rather unreliable.

The extinctions found were compared to those of standard permanganate solutions.

The optimum conditions of acidity were fixed. ALTEN AND WEILAND's statement, that the presence of phosphoric acid prevents the precipitation of manganese dioxide, was verified.

The oxidation could be carried out in the presence of chlorides and minute amounts of bromides and iodides if these ions were complexly compounded with mercuric ions. The concentration of the catalysing silver ions can conveniently be kept as low as 10^{-5} M which will eliminate troubles from silver chloride precipitates.

Variation of the concentration of the peroxidisulphate, within wide limits, has no influence on the results.

The oxidation may be carried out in the presence of certain amounts of organic matter.

The permanganate is stable as long as there is an excess of peroxidisulphate and no reducing compounds are present; the decomposition rate of the peroxidisulphate under the prevailing conditions has been investigated.

Amounts of manganese ranging from 100 to 0.1 µmoles (5.5–0.0055 mg) were determined in 100 ml of solution. At the higher manganese concentrations the relative error was about 1%; at the lowest concentrations the relative error was larger but the absolute error in no case exceeded 0.01 µmol.

From this investigation it can be concluded that the peroxidisulphate method is at least as accurate as the periodate method. It is more rapid and the fact it can be used in the presence of chlorides and organic matter makes it preferable for several purposes, *e.g.*, for natural waters and soil extracts.

RÉSUMÉ

La détermination colorimétrique du manganèse par la méthode au periodate demande un chauffage assez long si l'on veut obtenir le plein développement de la couleur, spécialement dans le cas des solutions extrêmement diluées. Ceci a conduit l'auteur à approfondir les possibilités de la méthode plus rapide du peroxydisulfate, qui, pour plusieurs raisons, a été considérée comme assez incertaine.

Les extinctions trouvées sont comparées avec celles de solutions de permanganate étalons.

Les conditions optimales d'acidité ont été établies. On a aussi vérifié que la présence d'acide phosphorique empêche la précipitation du dioxyde de manganèse, ainsi que l'avaient préconisé ALTEN ET WEILAND.

L'oxydation peut être faite en présence de chlorure et de très faibles quantités de bromures et d'iodures, si ces ions sont complexés par le cation mercurique. La concentration des ions argent (catalyseurs) peut être très faible (10^{-5} M), ce qui élimine le trouble provenant d'un précipité de chlorure d'argent.

La variation de la concentration en peroxydisulfate, entre d'assez grandes limites, n'a pas d'influence sur le résultat.

L'oxydation peut être effectuée en présence d'une certaine quantité de matière organique.

References p. 157.

Le permanganate est stable aussi longtemps qu'il y a un excès de peroxydisulfate et qu'il n'y a pas de composés réducteurs. La vitesse de décomposition du peroxydisulfate dans les conditions de travail a été examinée.

On a déterminé des quantités de manganèse allant de 100 à 0.1 μmoles (5.5–0.0055 mg) en solution dans 100 ml. Aux concentrations les plus élevées l'erreur relative est environ 1%; aux concentrations les plus basses l'erreur relative est plus grande, mais dans aucun cas l'erreur absolue ne dépasse 0.01 μmole.

On peut conclure de ces recherches que la méthode au peroxydisulfate est au moins aussi précise que la méthode au periodate. Elle est plus rapide et le fait de pouvoir être utilisée en présence de chlorures et de matières organiques la rend préférable pour beaucoup d'emplois: par exemple, l'analyse des eaux naturelles et des terrains.

ZUSAMMENFASSUNG

Die kolorimetrische Manganbestimmung nach der Perjodatmethode erfordert eine ziemlich lange Erhitzungsperiode für die volle Farbentwicklung, besonders bei äusserst verdünnten Lösungen. Dies brachte den Verfasser dazu, die Möglichkeiten der schnelleren Peroxydisulfatmethode zu untersuchen, die aus verschiedenen Gründen als ziemlich unzuverlässig erachtet worden ist.

Die gefundenen Extinktionswerte wurden mit den Werten von Standardlösungen von Permanganat verglichen.

Die optimalen Aziditätsbedingungen wurden festgestellt. Die Feststellung von **Alten und Weiland**, dass die Anwesenheit von Phosphorsäure die Präzipitation von Mangandioxyd verhindert, wurde bestätigt.

Die Oxydation konnte bei Vorhandensein von Chloriden und kleinen Mengen Bromiden und Jodiden ausgeführt werden, wenn diese Ionen mit Quecksilber(II)ionen komplex gebunden wurden. Die Konzentration der katalysierenden Silberionen konnte auf dem so niedrigen Wert von 10^{-5} M gehalten werden, wobei keine Störungen durch Silberchloridniederschläge auftreten.

Variation der Peroxydisulfatkonzentration hat innerhalb weiter Grenzen keinen Einfluss auf die Resultate.

Die Oxydation kann bei Anwesenheit gewisser Mengen organischer Substanz ausgeführt werden.

Das Permanganat ist stabil, solange ein Überschuss Peroxydisulfat vorhanden ist und keine reduzierenden Verbindungen anwesend sind; die Zerfallsgeschwindigkeit des Peroxydisulfats unter den gegebenen Umständen wurde untersucht.

Manganmengen von 100 bis zu 0.1 μMolen (5.5–0.0055 mg) wurden in 100 ml Lösung bestimmt. Bei den höheren Konzentrationen betrug der relative Fehler ungefähr 1%; bei den niedrigsten Konzentrationen war der relative Fehler grösser, der absolute Fehler überschritt aber in keinem Falle 0.01 μMol.

Aus dieser Untersuchung kann gefolgert werden, dass die Peroxydisulfatmethode mindestens ebenso genau ist wie die Perjodatmethode. Sie ist schneller und die Tatsache, dass sie bei Anwesenheit von Chloriden und von organischem Stoff benutzt werden kann, verleiht ihr für verschiedene Zwecke, z.B. für die Untersuchung natürlicher Wässer und Bodenextrakte, Vorzüge.

REFERENCES

[1] H. **Marshall**, *Chem. News*, 83 (1901) 76.
[2] H. H. **Willard and** L. H. **Greathouse**, *J. Am. Chem. Soc.*, 39 (1917) 2366.
[3] E. B. **Sandell**, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, New York 1944.
[4] M. B. **Richards**, *Analyst*, 55 (1930) 554.
[5] F. **Koroleff**, *Acta Chem. Scand.*, 1 (1947) 503.
[6] F. D. **Snell and** C. T. **Snell**, *Colorimetric Methods of Analysis*, Volume I, New York 1936.
[7] F. **Alten and** H. **Weiland**, *Z. Pflanzenernähr. Düngung u. Bodenk.*, A, 30 (1933) 193.
[8] A. **Kurtenacker and** H. **Kubina**, *Z. anal. Chem.*, 83 (1931) 14.

Received May 20th, 1948

LE DOSAGE ÉLECTROLYTIQUE DU THALLIUM

par

JEAN BESSON

Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences, Paris (France)

De très nombreuses méthodes ont été proposées pour le dosage électrolytique du thallium. Ces méthodes sont étudiées ici au double point de vue de leur simplicité et de leur exactitude. Je suis parti dans tous les cas de nitrate de thallium obtenu par dissolution du métal dans l'acide nitrique. Ce sel, à la différence du nitrate de plomb, est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid (414% à 100° contre 6.2% à 0°); il peut donc être facilement purifié par des cristallisations successives. Voici les résultats obtenus:

I. DÉPÔT CATHODIQUE

On sait depuis longtemps[1] que le thallium peut être quantitativement déposé sous forme métallique par électrolyse d'un de ses sels. C'est ainsi que NEUMANN[2], à la suite de CLASSEN, propose l'emploi d'un bain de sel thalleux en présence d'oxalate d'ammonium. Mais il constate en même temps que le dépôt métallique ainsi obtenu est spongieux, peu adhérent et très oxydable. Il ne peut donc être lavé et pesé tel quel. Plusieurs artifices ont été proposés pour pallier cette difficulté.

a. NEUMANN lui-même mesure le volume d'hydrogène dégagé par action d'un acide sur le métal dans le vase à électrolyse adapté à ce but. J'ai obtenu par cette méthode des résultats assez satisfaisants:

Erreur maximum indiquée par l'auteur . .	+0.2%
Erreur moyenne trouvée	+1.5%

Remarquons pourtant qu'étant donné le poids atomique élevé du thallium, une telle erreur peut conduire à des divergences notables sur la formule des composés de ce métal. Nous en verrons un exemple ci-dessous. En outre, l'appareillage à utiliser, bien que simple, complique un peu l'opération.

b. MORDEN[3], après électrolyse d'une solution acétique de sel thalleux en présence d'acétate de sodium, recouvre le métal d'une couche protectrice de zinc. Mais le dépôt d'une telle couche sur le thallium, s'il peut à la rigueur en empêcher l'oxydation, n'augmente évidemment pas son adhérence et, de fait, j'ai souvent observé après lavage des pertes atteignant 10 ou 20%.

Bibliographie p. 161.

c. L'emploi d'une cathode de mercure conduit aisément à la formation quantitative d'un amalgame de thallium. La difficulté venant de la non-adhérence du dépôt à l'électrode est ainsi évitée, mais cet amalgame reste fort oxydable pendant son lavage; il perd alors du poids par suite de la formation et de l'entraînement de l'hydroxyde TlOH soluble, puis en regagne légèrement au cours du séchage avec formation de l'oxyde Tl_2O. Pour la masse d'amalgame que j'ai normalement utilisée, environ 45 g contenant 0.200 g de thallium, le lavage est assez long et le premier effet prédomine de beaucoup sur le second. On observe alors des erreurs par défaut atteignant 5%.

L'emploi comme cathode d'un amalgame de zinc ou de cadmium, même très dilué, au lieu de mercure pur, permettrait, il est vrai, d'après MORDEN[3], de supprimer presque complètement cette perte par oxydation.

d. CHRÉTIEN ET LONGI[4] ont récemment repris cette méthode et proposé une intéressante modification. L'erreur principale de la technique précédente provient de la trop grande masse de mercure utilisée. Ils la remplacent par une cathode panier en toile de platine, préalablement mercurée par électrolyse d'une solution nitrique de nitrate mercureux (0.5 g de mercure environ sont ainsi déposés). Cette cathode, lavée à l'alcool, puis à l'éther, est séchée et pesée. Elle sert ensuite à l'électrolyse d'une solution de sulfate thalleux contenant pour 175 ml de solution environ 200 mg de métal, 1 g d'acide benzoïque ou gallique et 5 ml d'acide nitrique concentré. L'opération a lieu à 45° avec une intensité de 5 ampères; elle est ainsi rapide (15 minutes). La cathode, lavée à l'eau puis à l'acétone, est séchée et pesée dans un courant de gaz carbonique sec. Les résultats sont bons, l'erreur maximum signalée par les auteurs étant +0.3%; mais la pesée dans un courant de gaz carbonique nécessite une adaptation à ce but de la balance de précision, adaptation qui n'est pas toujours possible.

e. PAWEK et ses collaborateurs enfin[5] utilisent comme cathode environ 25 g d'alliage de WOOD fondu. A 3 ml d'acide chlorhydrique concentré, additionné de 3 à 5 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine, on ajoute environ 80 ml de la solution de sulfate thalleux à doser. Le chlorure thalleux commence à précipiter, puis se redissout à mesure que l'électrolyse progresse. Avec une intensité de 2 à 3 ampères le dépôt est total au bout de 3 heures. L'alliage obtenu, lavé à l'eau chaude, puis froide, est, à température ordinaire, parfaitement stable à l'air et les résultats seraient très bons si le chlorure thalleux, précipité au début de l'opération et porté à une température de 80°, ne s'agglomérait en grains dont les derniers sont parfois difficiles à dissoudre.

II. DÉPÔT ANODIQUE

Le dépôt anodique sous forme d'oxyde supérieur est facile en solution acide avec électrodes de platine. Pour l'obtenir, HEIBERG[6] électrolyse une solution sulfurique de sulfate thalleux en présence d'acétone, tandis que GALLO ET CENNI[7] utilisent une solution oxalique du même sel. Mais les différents auteurs qui l'ont obtenu, sont en désaccord sur sa formule, c'est-à-dire sur le facteur de réduction à utiliser. Tandis que HEIBERG le considère comme le sesquioxyde normal Tl_2O_3 ($Tl/Tl_2O_3 = 0.895$), GALLO ET CENNI ont cru pouvoir déduire de l'analyse chimique qu'il s'agissait de l'oxyde Tl_3O_5 ($Tl/Tl_3O_5 = 0.884$). CENTNERSZWER ET TREBACZKIEWICZ[8] lui attribuent la formule d'un bioxyde TlO_2 ($Tl/TlO_2 = 0.864$), mais GUTBIER ET DIETERLE[9] n'y trouvent pas d'oxyde supérieur à Tl_2O_3 et montrent que l'erreur pourrait provenir de l'adsorption de l'ion SO_4^{-2} en quantité notable (1%). Ils recommandent donc le dosage en milieu nitrique, à température voisine de 60°, 100 ml de la solution contenant 0.1 g d'acide nitrique et 10 ml d'alcool ou d'acétone pour 0.1 à 0.4 g de thallium. L'intensité ne devant pas dépasser 0.05 ampère, l'opération durait environ 10 heures.

En mesurant le potentiel de l'anode ainsi recouverte d'oxyde, j'ai pu confirmer l'opinion de GUTBIER ET DIETERLE et montrer[10] qu'il s'agit dans tous les cas du sesquioxyde Tl_2O_3 plus ou moins hydraté. En outre, après chauffage, même prolongé jusqu'à 250°, le potentiel de cette anode reste le même. Contrairement à certaines indications, la valence du métal n'est donc pas modifiée, à condition toutefois que l'atmosphère de l'étuve ne contienne pas de gaz réducteurs. L'étude à la thermobalance[11] du chauffage de cet oxyde montre d'ailleurs que son poids reste constant entre 156° et 283° et confirme ainsi les résultats ci-dessus.

Le dépôt électrolytique obtenu dans l'une ou l'autre des méthodes ci-dessus décrites peut être en outre parfaitement adhérent, compact et facile à laver. La méthode serait donc applicable si, quelle que soit la technique choisie et les précautions prises on n'observait toujours un dépôt cathodique simultané de thallium, dépôt déjà signalé par CHRÉTIEN ET LONGI[4]. Ce dépôt se réduit beaucoup si l'on diminue la densité de courant et si l'on contrôle fréquemment le potentiel cathodique, mais l'opération est alors très longue et nécessite une surveillance constante.

Il est vrai que, d'après JILEK ET LUKAS[12], l'addition d'un peu d'eau oxygénée peut également l'empêcher. L'électrolyse en présence d'acide fluorhydrique donne alors un dépôt anodique dont la composition correspond à peu près à la formule $Tl_2O_3.HF$. Mais l'emploi d'un facteur empirique sujet à variations est nécessaire.

III. CONCLUSION

Ainsi donc, en mettant à part les méthodes de CHRÉTIEN ET LONGI et de PAWEK, suffisamment précises, mais pas toujours utilisables, nous pourrons résumer l'ensemble de cette étude par la formule suivante: Quel que soit le procédé employé, les dépôts cathodiques de thallium sont quantitatifs, mais ne peuvent être pesés; les dépôts anodiques peuvent être pesés, mais ne sont pas quantitatifs.

Dans ces conditions le dosage électrolytique de ce métal n'a pu être proposé qu'en l'absence d'une méthode gravimétrique ou volumétrique[13] vraiment satis-

Bibliographie p. 161.

faisante. Or, nous possédons aujourd'hui une telle méthode: la précipitation à la thionalide ou β-naphtylamide de l'acide thioglycolique*. L'addition de ce réactif en solution acétonique à la solution de sel thalleux, en milieu NaOH N et en présence de tartrate et cyanure alcalins permet en effet une séparation immédiate d'avec de nombreux autres métaux et donne un précipité qui, séché, garde un poids rigoureusement constant de 70° à 150° [11].

Il semble donc au moins inutile d'encombrer les traités d'analyse de méthodes souvent longues et presque toujours inexactes.

RÉSUMÉ

Les nombreuses méthodes de dosage électrolytique du thallium sont comparées. Le dépôt cathodique est quantitatif, mais le métal ainsi obtenu est peu adhérent, facilement oxydable et ne peut être pesé. On n'obtient de résultats satisfaisants que par emploi d'une cathode en métal de Wood ou en toile de platine amalgamée.

Au contraire, le dépôt anodique donne un oxyde adhérent, facile à peser. Mais il n'est pas quantitatif, car une partie du métal se sépare toujours à la cathode.

Le dosage gravimétrique à la thionalide est plus simple et plus exact.

SUMMARY

The numerous methodes for the electrolytic determination of thallium are compared. Cathodic deposition is quantitative but the metal thus obtained is not adherent, very oxidizable and cannot be weighed. Satisfactory results are only given by use of a cathode made of Wood alloy or of an amalgamated platinum cloth.

On the contrary, anodic deposition gives an adherent oxide which can easily be weighed. However, it is not quantitative as part of the metal is separated at the cathode.

Gravimetric determination of thallium by means of thionalid is easier and more accurate.

ZUSAMMENFASSUNG

Die zahlreichen Methoden für die elektrolytische Bestimmung des Thalliums werden miteinander verglichen. Die kathodische Abscheidung ist quantitativ, gibt aber einen schlecht anhaftenden, leicht oxydierbaren Überzug, der nicht genau gewogen werden kann. Befriedigende Resultate werden nur bei Verwendung einer Kathode aus Wood'scher Legierung oder aus amalgamiertem Platindrahtnetz erhalten.

Die anodische Abscheidung dagegen gibt einen gut anhaftenden Überzug, den man leicht wägen kann. Er ist aber nicht quantitativ, da das Metall teilweise an der Kathode abgeschieden wird.

Die Gewichtsbestimmung des Thalliums mit Thionalid ist leichter und genauer.

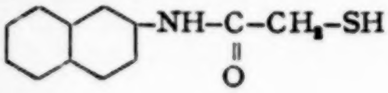
BIBLIOGRAPHIE

[1] Voir Rüdisule, *Nachweiss, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente*, Band VI, Bern 1923.

[2] Neumann, *Ber.*, 21 (1888) 356.

[3] Morden, *J. Am. Chem. Soc.*, 31 (1909) 1045.

---

* 

[4] Chrétien et Longi, *Bull. soc. chim.*, 11 (1944) 241 et 245.

[5] Pawek et Weiner, *Z. anal. Chem.*, 72 (1927) 225.
Pawek et Stricks, *Ibid.*, 79 (1930) 124.

[6] Heiberg, *Z. anorg. Chem.*, 35 (1903) 347.

[7] Gallo et Cenni, *Atti accad. nazl. Lincei*, 5, 17 (1908) 276.

[8] Centnerszwer et Trebaczkiewicz, *Z. phys. Chem.*, 165 (1933) 367.

[9] Gutbier et Dieterle, *Z. Elektrochem.*, 29 (1923) 457.

[10] Besson, *Compt. rend.*, 224 (1947) 1226 et 225 (1947) 1154.

[11] S. Peltier et C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 210.

[12] Jilek et Lukas, *Collection trav. chim. tchècoslov.*, 1 (1929) 417.

[13] On trouvera dans l'article de Chrétien et Longi cité plus haut une bibliographie complète des méthodes proposées.

Reçu le 2 août 1948

PYROLYSE DE L'AMIANTE

par

CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Des erreurs systématiques au cours de dosages effectués dans des creusets de GOOCH garnis d'amiante, m'ont incité à rechercher entre quelles limites précises de température, ce dernier corps conserve un poids constant.

Lavée ou non, préalablement, par l'acide chlorhydrique, l'amiante en fibre, tassée comme d'habitude, au fond d'un creuset de GOOCH, donne une courbe de pyrolyse représentée sur la Fig. 1.

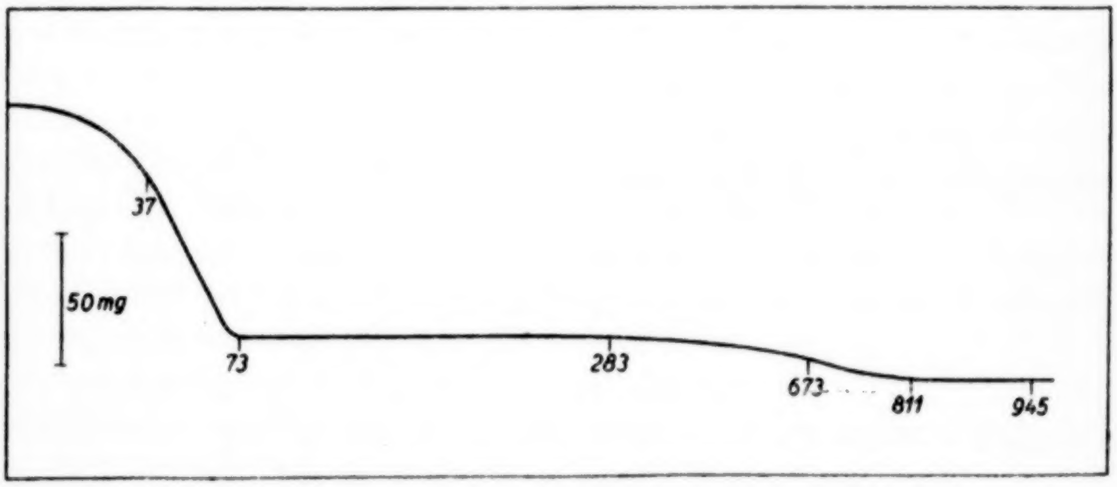


Fig. 1. Courbe de pyrolyse de l'amiante en fibre

Jusqu'à 60°, l'eau adsorbée disparaît; le poids reste ensuite rigoureusement constant jusqu'à 283°. Au delà, se manifeste une perte d'eau graduelle qui ne s'achève qu'à 879°. Voici d'ailleurs, quelques nombres relevés sur l'enregistrement original qui traduisent cette évolution, dans le cas d'un poids initial de 170.18 mg d'amiante sèche:

341	406	471	539	607	673	743	811	879°
1.50	1.95	2.00	2.60	3.20	4.25	7.50	13.95	15.50 mg

Si l'on prend la précaution de maintenir l'amiante au-dessous de 283°, on peut alors effectuer un certain nombre de dosages automatiques dont j'ai fourni récemment le principe et une première liste[1].

---

[1] CL. DUVAL, *Compt. rend.*, 226 (1948) 1276.

Remerciements. Le creuset filtrant, de petite taille, utilisé dans cette étude, a été mis aimablement à ma disposition par notre collègue, M. N. STRAFFORD de Manchester.

RÉSUMÉ

Les creusets de GOOCH garnis d'amiante ne peuvent être utilisés que jusqu'à 283° C.

SUMMARY

The GOOCH crucibles fitted with asbestos cannot be used above 283° C.

ZUSAMMENFASSUNG

Die mit Asbest versehenen GOOCH-Tiegel sind oberhalb 283° C nicht verwendbar.

Reçu le 28 mai 1948

NOTES ON ANALYTICAL PROCEDURES

VI. DETERMINATION OF AMMONIA BY THE FORMALDEHYDE METHOD

by

H. A. J. PIETERS

Central Laboratory of the Netherlands State Coal Mines, Geleen (Netherlands)

INTRODUCTION

This well-known and widely applicated titration method is based on the reaction of an ammonium salt with formaldehyde, giving hexamethylenetetramine and a quantity of acid nearly equivalent to the quantity of ammoniumion. The results are influenced by the concentration of the formaldehyde, the p_H of the solution and the duration of the reaction. Consequently there are in use several procedures of this titration method, which differ only on details.

The principal advantage of this method over the classical distillation method is a considerable saving of time. Moreover it is easy and does not require expensive apparatus, so that it is popular in the control laboratory.

Greater accuracy can be aimed at in two different ways:

a. the titration solution can be standardised on an ammonium salt, the ammonium content of which is determined by the distillation method or

b. by choosing the conditions so that the quantity of acid liberated by the reaction is exactly equivalent to the quantity of ammoniumion.

We prefer the first solution and based our preference on experiments made under varied conditions (see tables). The determination retains the characteristics of a conventional method and can be useful for a control laboratory, especially for the analysis of series of samples.

Recommended procedure: Dissolve about 2.5 g of the ammonium salt in distilled water (CO_2-free). Neutralise the solution (indicator methyl red), transfer quantitatively to a 500 ml measuring flask and fill up with CO_2-free distilled water. Measure (with a pipette) 20 or 25 ml of this stock solution into a 300 ml conical flask (provided with a ground in glass stopper).

Add 5 ml of formaldehyde (the commercial 30% solution) and 25.00 ml of 0.1 n NaOH. Wait 15 minutes and titrate the excess of NaOH with 0.1 n acid, using phenolphthalein as the indicator. Perform at the same time and under the

TABLE I

INFLUENCE OF THE VOLUME OF THE SOLUTION AND OF THE TIME OF REACTION

Sample: 100 mg
32% formaldehyde 5 ml
0.1 n NaOH: 25.00 ml

Volume of solution ml	Duration of reaction of formaldehyde min	% nitrogen assuming that 1 ml 0.1 n NaOH = 1.8 mg NH_4^+
10	15	21.20 21.15
30	15	21.20 21.15 21.18 21.18
	30	21.29 21.29 21.29
50	15	21.15
100	15	20.41 20.38
	60	20.86 20.90

TABLE II

INFLUENCE OF TIME OF REACTION

Sample: 1 g
32% formaldehyde: 10 ml
1 n NaOH: 25.00 ml

Volume of solution ml	Duration of reaction of formaldehyde min	% nitrogen assuming that 1 ml 1 n NaOH = 18 mg NH_4^+
50	15	21.25 21.26
	30	21.23 21.25
	60	21.37 21.33

References p. 168.

same conditions a reference determination in an ammonium salt of the same type, the N-content of which has been determined by the distillation method, and calculate the result.

TABLE III

INFLUENCE OF THE ALCALI-CONTENT ON THE FORMALDEHYDE

ml 32% formaldehyde added	Volume of solution ml	ml NaOH		Duration of reaction of formaldehyde min	ml NaOH used	
		0.1 n	1 n		0.1 n	1 n
5	15	25.00		15	0.10	
	35				0.05 0.10	
				60	0.20 0.23	
10	60		25.00	15		0.17
				60		0.69

TABLE IV

METHOD: a) RECOMMENDED PROCEDURE;
b) ASSUMING THAT THE ACID LIBERATED IS EQUIVALENT TO THE NH_4^+

Sample No.	Weight % N		
	Distillation	Formaldehyde method	
	Method	a	b
1	20.93 20.92	20.91 20.92	20.90 20.91
	20.90 20.93 20.92	20.93 20.93 20.91	20.87 20.87 20.85
	20.94	20.93 20.90	20.81 20.78
2	21.00 21.01	21.01 21.01 21.01	20.96 20.96 20.96
3	20.98 20.99	21.02 20.99 21.02	20.96 20.93 20.96
	21.02	21.00 20.99	20.73 20.72
	20.99	21.00 21.00	20.86 20.86

TABLE IV (continued)

Sample No.	Weight % N		
	Distillation	Formaldehyde method	
	Method	a	b
4	21.03	21.04	20.99
	21.09	21.04	20.99
	21.05	21.05	21.00
	21.01	21.04	21.00
	21.03	21.04	21.00
	21.04	21.04	21.00
		21.03	20.99
5	21.20	21.22	20.86
	21.20	21.18	20.82

Acknowledgement

I wish to thank Mr J. H. HENNEN for his assistance in the experimental part of this work.

SUMMARY

A recommended procedure and the results of control analyses are given concerning the determination of ammonia by the formaldehyde-method.

RÉSUMÉ

L'auteur donne les résultats de plusieurs analyses de contrôle pour la détermination de l'ion ammonium par la méthode du formol dans des circonstances diverses.

ZUSAMMENFASSUNG

Für die Bestimmung von Ammoniak mit der Formaldehydmethode wird ein empfohlenes Verfahren beschrieben und die Resultate von Kontrollbestimmungen werden gegeben.

REFERENCES

[1] I. M. KOLTHOFF, *Die Massanalyse II*, 167 (1931).
I. M. KOLTHOFF AND V. A. STENGER, *Volumetric Analysis II*, 158 (1947).
[2] K. J. B. DE KLEERMAEKER EN G. H. C. VAN BERG, *Chem. Weekbl.*, 30 (1933) 377.
[3] H. A. J. PIETERS EN M. J. MANNENS, *Chem. Weekbl.*, 29 (1932) 575; 30 (1933) 263.

Received February 20th, 1948

A REVIEW OF INFRA-RED SPECTROSCOPY IN ANALYTICAL CHEMISTRY

by

F. R. CROPPER AND A. HAMER

Imperial Chemical Industries Limited, Manchester (England)

Although infra-red spectra have been studied for many years it is only comparatively recently that infra-red spectroscopy has come into prominence as an analytical technique which can be readily applied in industrial laboratories and even for plant control. The earliest published infra-red absorption spectra were those of **COBLENZ**[1], which were automatically recorded. Many of the subsequent spectra were obtained, however, by point to point plotting of curves, a procedure requiring considerable time and effort and obviously unsuited for rapid or routine requirements.

The increased use of infra-red spectroscopy for analytical purposes in the past ten years has depended almost entirely on improvements in instruments. The optical arrangement of such instruments, which usually employ a Wadsworth or Littrow mounting has undergone little alteration since **PFUND**[2]; the principal improvements have been introduced in the receiving, amplifying and recording parts of the instruments. Typical optical systems for infra-red spectroscopy have been described by **BARNES** and others[3, 4]. An excellent review on infra-red instrumentation and techniques has been given very recently by V. Z. **WILLIAMS**[5], and it will suffice that a brief account of infra-red spectroscopic apparatus and procedure shall be given here.

A. SINGLE BEAM INSTRUMENTS

These consist essentially of(1) a source emitting radiation over the requisite wavelength range, (2) a dispersing system and (3) a receiver consisting of a detector, an amplifier and a suitable recorder.

1. *Sources*

The sources of radiation usually employed are Nernst filaments or Globars. The former may be used satisfactorily to about 15μ, whilst for longer wave-lengths the latter are preferable. The preparation of Nernst filaments in the laboratory has been described by **GRIFFITHS**[6]; **THOMPSON AND WHIFFEN**[7] have reviewed the sources of radiation setting forth their relative advantages and disadvantages. A third source of radiation described by **SMITH**[8] consists of an electrically heated carbon rod in vacuo but this has not so far come into general use.

2. *Spectrometers*

The general arrangement of a spectrometer is shown in Fig. 1; it consists of a condensing mirror NM to focus the incident radiation (from the source N) on a narrow slit S1, followed by a collimating mirror CM from which the radiation passes as a parallel beam through a prism P, by which it is dispersed. The beam is returned to the collimating mirror CM by means of a plane mirror LM behind the prism, and is then focussed on a second slit S2, from which it passes to the detector T either with or without a suitable focussing mirror EM. A grating gives much better resolution than a prism, but covers only a small spectral range and gives

References p. 176-179

rise to difficulties due to overlapping of different orders. A prism instrument satisfies all normal analytical requirements. Surface mirrors are generally used instead of lenses owing to the difficulty in making achromatic lenses from rock salt.

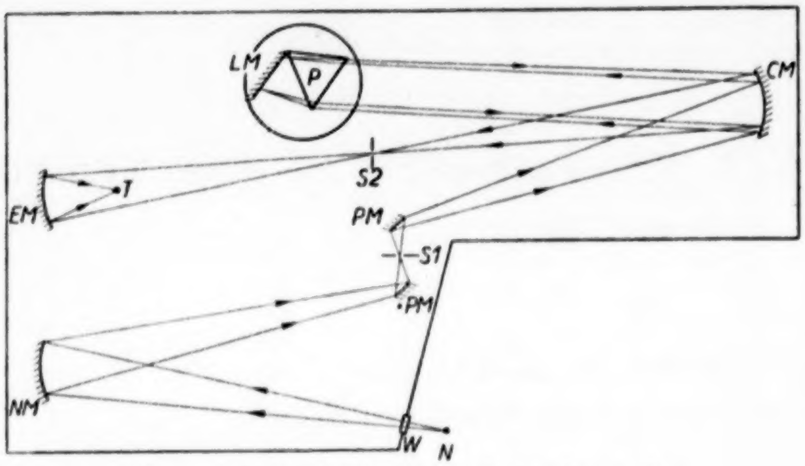


Fig. 1. A typical infra-red spectrometer

3. *Receivers*

a. Detectors

A detailed historical treatment of early types of detector is given by Baly[9]. The construction of thermopiles is described by Pfund[10], and low resistance thermocouples by Cartwright and Strong[11]. Modern instruments usually employ vacuum thermocouples or semi-conducting bolometers. Vacuum thermocouples are divided into two types, those containing couples made from metallic substances *e.g.*, bismuth or bismuth and tin, and those made from semi-conducting materials. The Hilger-Schwarz thermocouple[12], which is of the latter type, has the advantages of being compact, compensated, and having a fairly rapid time of response; it is mounted in a vacuum jacket (thus obviating the necessity for continuous evacuation by pumping) and is claimed to be one of the most sensitive yet made. Semi-conducting bolometers of high sensitivity are employed in America, where the commercially available product of the Bell Telephone Company is marketed under the name of "Thermistor". Vacuum bolometers and thermistors have been described both from the theoretical and practical point of view by many authors[13, 14, 15, 16, 17, 18, 19]. Their principal advantage is their rapid time of response. A gas filled detecting cell has been described by Golay[20], which employs the same property of gas expansion used in the Gas Analysers (see page 4).

In addition to the foregoing detectors, two other types are available for use over limited regions of the spectrum; photographic plates are useful only up to 1.5 μ; photoconductive cells cover a limited range (none have been reported which extend beyond 6 μ) and are claimed to be far more sensitive than thermocouples and to have an extremely rapid time of response. They have the disadvantage that low temperatures are necessary for maximum efficiency. The original work on this type of receiver was carried out in Germany[21], and more recent work has been done in England[22, 23] and America[24].

b. Amplifiers

The type of amplifier employed in an infra-red instrument has to some extent been dependent on the receiver used. Thus thermocouples have been used normally with thermo-relay and photoelectric-relay amplifiers, whilst bolometers have been used in conjuction with a beam chopping device with A.C. electronic amplifiers. The first thermorelay amplifier was described by Moll[25], but these have largely been replaced by photoelectric relay type amplifiers[26]. These have the advantage that they are simple and relatively easy to maintain. D.C. amplifiers with or without galvanometers have been used with thermocouples; the type employing a galvanometer is described by McAlister and others[27, 28, 29], whilst one of the latter type is made by the American firm of General Motors Ltd. A.C. amplification is carried out in the usual manner, many instruments being available for this purpose.

c. Recorders

After amplification with the photoelectric relay amplifier, the deflections of the secondary galvanometer are usually recorded photographically but with other types of amplifiers pen recorders are used more frequently. Pen recorders are described by Pompeo and others[3, 30, 31], whilst commercial instruments suitable for this purpose are marketed by a number of firms, principally Cambridge Instrument Co.[32], and Brown Instrument Co. More recently, the spectrum has been displayed on a cathode ray screen[33, 34, 35]; this enables a range of approximately

3μ to be observed instantaneously, but the resolution and reproducibility obtained so far are not sufficiently good for most analytical purposes.

Commercial instruments incorporating combinations of the foregoing optical systems, sources, receivers, recorders and amplifiers are made by ADAM HILGER Ltd., (England), PERKIN ELMER Co., (U.S.A.), NATIONAL TECHNICAL LABORATORIES (California, U.S.A.), and Sir HOWARD GRUBB. PARSONS AND Co., (England).

B. DOUBLE BEAM INSTRUMENTS

All the instruments so far mentioned are of a single beam type and hence the record obtained is a superposition of the absorption spectrum of the substance on the falling energy background of the source. Such instruments have the disadvantage that, to obtain the normal absorption curve on square coordinate paper it is necessary to plot the ratios of the test absorption and background absorption against wavelength or frequency. This is a very tedious operation and although devices have been proposed for more rapid evaluation[37, 38], it would be preferable if normal absorption curves could be obtained directly. In addition single-beam instrument records also have the water vapour and carbon dioxide bands superposed on them, but this difficulty can be overcome by employing a vacuum instrument[39, 40]. The difficulties caused by the falling energy background and by presence of water vapour and carbon dioxide can be overcome by employing a double beam instrument, in which the second beam is used as a "blank" beam so as to automatically eliminate all differences except those due to the sample. Instruments of this type were originally used in the visible region by HARDY[41]; THOMPSON[42] has since described a double beam instrument for use in the infra-red region, which is now manufactured by ADAM HILGER Ltd., (England).

A more recent double-beam instrument employing a somewhat different principle has been described by WRIGHT[43], and is now made by BAIRD INSTRUMENT Co. (U.S.A.)[44]. A simple infra-red spectrometer recording directly in optical densities[45], and an automatic ratio recorder have also been described[46].

C. PRISM MATERIALS

Commercial instruments with a rock salt prism are normally of sufficiently good resolution for analytical work. This prism permits work out to 15 μ, and if better resolution is required at shorter wavelengths, it may be replaced by prisms of quartz, calcium or lithium fluoride. For longer wavelengths, potassium bromide is used[3, 4]. Originally, prism materials such as quartz, sodium and potassium chlorides were derived from natural sources but synthetic crystals have now been developed[47, 48, 49]. Detailed examinations of lithium fluoride and calcium fluoride prisms have been made[50, 51]; SUTHERLAND AND THOMPSON have described the more recent developments in prism materials[42]. Normally, when wishing to use a different prism, one prism must be removed from the instrument and be replaced by the second prism; an instrument with three prisms mounted on a turn-table has been developed to overcome this difficulty[52]. In order to calibrate prism instruments, calibrated spectra have been prepared by OETJEN[53].

D. CELLS

Cells for use in infra-red work are normally prepared from the same materials as the prism *i.e.*, quartz, lithium fluoride, sodium chloride, potassium bromide, etc.

Sodium chloride and potassium bromide are attacked by moisture and although a method[54] has been suggested to minimize this difficulty, alternative materials would be preferable and hence silver chloride[55] and thallium bromoiodide have been used. These two materials are not attacked by moisture and have a high degree of transmission over the relevant range of wavelengths. Methods of preparation of thallium bromoiodide[56] and silver chloride[57, 58] plates have been described and also a mode of treatment of silver chloride to improve its transmission and protect it from solarization[59, 60]. Transmission of unpolished rock salt plates for cells have been discussed by McGOVERN[61].

Cells of fixed thickness prepared from these materials have been described[3, 7, 62, 63]. Cells of variable thickness[64] and precision variable thickness cells have been developed[65, 66]. A mercury-sealed cell is described by Randall[67] and more specialized cells for volatile liquids[68], molten solids and heated liquids[69], and for gases at high and low temperatures[70], have been used. A high temperature vacuum seal for sodium chloride to glass is described by Steger[71].

Measurement of cell thickness has been discussed by Sutherland and Willis[72]; detailed information on this subject and an alternative method are given by Price and others[62, 65, 73].

E. POLARISED INFRA-RED

The use of polarized infra-red has been reported in several notes[74, 75, 76] and for this purpose polarizing equipment was prepared as described by Pfund and others[77, 78].

F. INFRA-RED ANALYSERS

In addition to the spectrometer type of instrument, simplified "analysers" have been developed which do not require a dispersing system. These instruments which appear to have been developed independently by Pfund[79] and Luft[80] have been used mainly for gas-analysis. The layout and principle of operation of these instruments is briefly as follows (see Fig. 2): Two sources of radiation (N 1 and N 2) are arranged so that their beams pass through two test cells A, B of similar dimensions; the radiation then falls on two further cells C, D which are connected to opposite sides of a thin metal membrane M. This membrane forms one plate of a parallel plate condenser PM, the other plate P being perforated. This receiving cell system is filled on both sides with the particular gas to be determined and at a pressure sufficient to absorb all the characteristic radiation from the two beams. Test cell A is to be filled with the sample to be analysed and theother cell B is filled normally with air. Both beams are interrupted by means of a chopper S. When both beams are of equal intensity (cells A and B filled with air), both receiving cells are subjected to alternating radiation of frequency corresponding to the chopper; both cells expand and contract with the same frequency and to the same extent, and the membrane M does not fluctuate. If the test cell A is filled with a sample containing the same gas as in the receiving cells, cell C will receive less radiation and the membrane will fluctuate and the capacity of the condenser will alternate; this can be converted to an alternating voltage which can be amplified and recorded. The instrument is calibrated to that the record corresponds to the concentration of gas in the sample in cell A; it has been developed especially for use in analysis of industrial fumes for carbon dioxide and carbon monoxide contents.

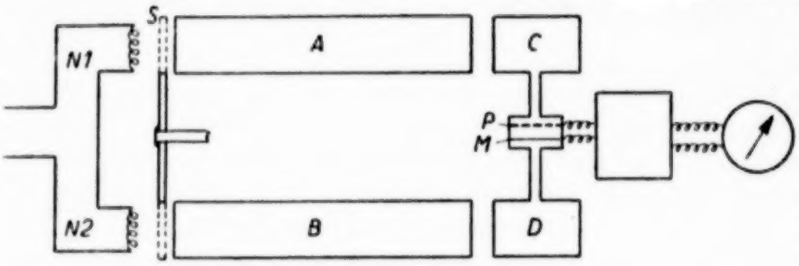


Fig. 2. Infra-red gas analyser

If the sample contains other gases which have absorption bands which overlap those of the gas in question, the results will be fictitiously high; if the bands do not overlap, the method is specific for the gas in the receiving cells.

Instruments of this type are commercially available and are manufactured by Sir Howard Grubb, Parsons and Co. (England), and Infra-Red Development Co. (England).

Other gas detectors of a similar type have been described[81, 82, 83]. An instrument (without a dispersing system) for examining liquid samples has been described by Wright and Herscher[84] and is manufactured by the Baird Instrument Co. (U.S.A.). This is similar in principle to the gas analyser but employs two bolometers in place of the gas cell-condenser system.

G. ANALYTICAL APPLICATIONS

Infra-red spectroscopy is applied analytically for purposes of identification, for quantitative analysis and for elucidation of problems of molecular structure.

a. Identifications

The unique characteristics of infra-red absorption spectra (which may in some respects be likened to the fingerprint system), may be utilized as a means of identification of pure substances. The spectrum of the unknown compound is compared with the spectra of known compounds of similar type (*e.g.*, hydrocarbons) until one is found which corresponds exactly with the unknown material. It will be evident that this means of identification is dependent on the availability of a large library of comparison spectra, preferably obtained under similar conditions of layer thickness, resolution, etc. Large numbers of individual spectra which might be used for this purpose are scattered throughout the literature, but only a limited number of collected spectra are available[1, 3, 85]. A scheme has recently been organized in America[86] for collection and distribution of spectra, which should eventually provide a very useful library for purposes of identification.

The individual components of a mixture may be identified in a similar way provided the mixture is not too complex and that there are no intermolecular effects; the infra-red spectra of compounds in admixture are usually additive and the absorption bands of the individual components will be found in the spectrum of the mixture. Thus, the infra-red method has been used to identify impurities in solvents[87] and to identify the constituents of rubber mixtures[88]. As a converse of this, one can follow the purification of a compound through several stages; the decrease in intensity of certain bands at successive stages indicates that these bands are due to impurities, and as long as such bands continue to decrease on further treatment, the material cannot be regarded as pure.

b. Quantitative Analyses

Quantitative determinations by infra-red spectroscopy are now quite widespread, but it is probable that many examples developed by industrial concerns remain unpublished. Sufficient examples are given in the literature, however, to illustrate the principles and versatility of this branch of analytical chemistry. Although it is very convenient, in quantitative analysis, that the spectra should be additive and that BEER's Law can be applied, this is not essential; an analytical method can be developed in any case, on the basis of data on synthetic mixtures and empirical calibration curves. It is essential however that *all* the components in a given sample should be known, so that the extent of interference at the appropriate wavelength can be ascertained and allowed for in the determination.

For the purpose of quantitative analysis, it is convenient to have a series of solvents which are transparent or only slightly absorbing at the appropriate wavelengths. A list of suitable solvents covering the range 2–20 μ is given by THOMPSON[89]. Most liquid samples can be examined in the liquid state, in very narrow cells.

Methods for the examination of samples in the solid state have been described[90], and a short note on the preparation of films of small samples is given by RICHARDS[91].

Many of the examples of quantitative analyses published in the literature apply to complex hydrocarbon mixtures, which are difficult to analyse by other methods [92–99]. The infra-red method is, however, equally valuable in many other fields, such as in the analyses of isomers, particularly of the benzenoid type; mixtures of the isomeric xylenes and cresols, for example, have been successfully analysed by direct measurements; complex mixtures of the isomeric xylenols must first be fractionated into simpler mixtures by distillation, and it then becomes possible to determine 2 : 4 and 2 : 5 xylenols, for example, in the appropriate fraction, by measurements at two relevant wavelengths[100]. Examples of considerable commercial interest are the analysis of five isomers of hexachlorocyclohexane[101] (Gammexane) and of D.D.T. in the presence of isomers formed in the manufacture[102]. Further examples of analysis are given by THOMPSON and others[103–109].

Analysis of samples in the solid state has been carried out; in such cases, special means are often used to make quantitative results possible despite the fact that cell or film thickness is not measurable or reproducible. The amount of each component in mixtures of rubbers, for example, has been determined by measuring the relative intensity of particular absorption bands compared with the intensity of bands which have intensity virtually independent of minor changes in structure[88]; crystalline penicillin has been analysed, as "films" made by pressing with medicinal paraffin between rock salt plates, using d-alanine as an internal standard[110].

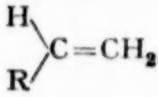
Strict additivity of spectra is not absolutely essential in quantitative analytical work, since changes in spectra on mixing the various components can be studied and methods of analysis devised which may be satisfactory; thus **WILLIAMS AND PLYLER**[111] found that small amounts of water in acetone showed an absorption band at about 2.7 μ which was not found in either components, but it was possible to utilize this band for determination of amounts of water up to 5 %.

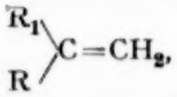
In addition to the usual analyses of solids and liquids, methods have been devised for the analysis of gas samples. Apparatus for some determinations have been mentioned already[79–83] and examples of gas analysis include water vapour, carbon dioxide, monoalkyl ethers of ethyleneglycol, and hydrocarbon vapours [112–116]. Infra-red apparatus has also been used for control of the quality of butadiene as it distils in the manufacturing plant[84].

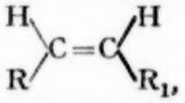
A special apparatus has been devised by **FUOSS AND MEAD**[117] for the analysis of two component mixtures. The reproducibility of a quantitative infra-red analysis is very largely dependent on the nature of the material examined, and even in favourable circumstances will rarely be better than ± 1 % for a major component. Errors in the evaluation of data are discussed by **GORDON**[92].

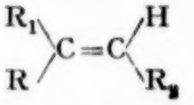
c. Molecular Structure

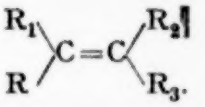
Elucidation of problems of molecular structure depends upon the fact that certain atomic groupings give rise to absorption bands at more or less constant wavelengths, thus C–H, N–H, O–H groups give absorption bands at characteristic wavelengths. Many other compounds containing groups such as C=O, C=N, C=C, C–O–, C–Cl have been examined and empirical correlations between structural groups and the wavelengths of absorptions bands have been obtained[118–129]. Some of these correlations have been collected and published[3, 5] and a comprehensive table and review is given by **CANNON**[130]. This feature of infra-red spectroscopy has been used in the study of the structure of complex molecules such as polymers, coal, resins, and rubber. **FOX AND MARTIN**[131] showed that, not only did –CH groups give rise to absorption at about 3.3 μ, but that bands characteristic of the type of –CH group (*e.g.*, $\geqslant$C–H, $\succeq$C–H, ≡C–H) were obtained, if sufficiently good resolution were used; furthermore, –CH in aromatic rings, methylene and methyl groups, etc. gave rise to bands which had slightly different absorption frequencies. Careful study of polythene in this region revealed the presence of side chain methyl groups; this has been confirmed by **THOMPSON**, a different correlation being used[132]. Ethylenic (–C=C–) groups give rise to characteristic absorption in the 10 μ region; the actual position, particularly in hydrocarbons, is dependent on the adjacent groups *e.g.*





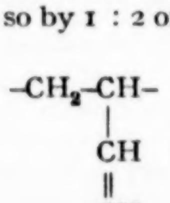




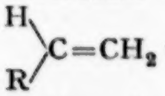
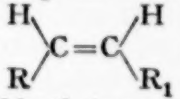


[133, 134]

These correlations have been used to examine the cracked products from polythene and to determine the manner of addition of butadiene during polymerization[132]. When butadiene polymerizes it may do so by 1 : 2 or 1 : 4 addition, which gives rise to structural units I and II in the chain:

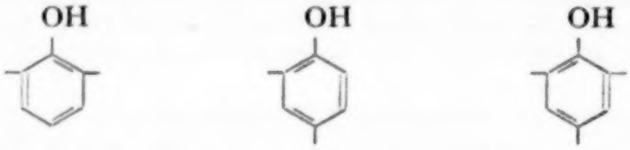


$$-CH_2-CH(-CH{=}CH_2)- \quad \text{(I)} \quad \text{or} \quad -CH_2-CH{=}CH-CH_2- \quad \text{(II)}$$

It will be seen that these units embody two different types of ethylenic group, which are detectable by infra-red spectroscopy; the pendant vinyl group in I corresponds to the  type, whereas the product of 1 : 4 addition has the  structure. Examination of samples of polybutadiene has shown the presence of both types of grouping and if necessary the relative amounts of each could be measured.

A rule has been formulated by **LECOMTE** for distinguishing between primary, secondary and tertiary alcohols[135, 136].

An interesting correlation between the position of substituents in the benzene ring and the wavelength of absorption bands in the 11 to 13 μ region has been developed. Thus it is possible to distinguish between o, m, and p isomers and between the different tri- and tetra-substituted benzene compounds. **Thompson** has shown how this correlation might be used to determine the types of substitution in phenol-formaldehyde resins[134, 137]. When phenol reacts with formaldehyde, various types of unit might be formed in the polymer, such as:



These correspond to 1 : 2 : 3 and 1 : 2 : 4 trisubstituted and 1 : 2 : 3 : 5 tetrasubstituted benzene rings and from the position of the absorption bands in the spectrum of the resin the presence of each particular grouping can be inferred; in addition, it is possible to determine whether the bulk of the end groups are di- or tri-substituted benzene nuclei.

Structural work of this type has also been undertaken in the study of the constitution of synthetic rubbers[138, 139], plastics[140], vulcanization of rubber[141], coal and coal extracts[142], cellulose and its derivatives[143], organosilicon polymers[144], position of double bonds in hydrocarbons[145], reaction of hydrogen sulphide with certain olefins[146], and fluorinated hydrocarbons[147]. A general paper on studies of this type has been published recently by **Thompson**[148].

In the interpretation of spectra by correlation of absorption bands with atomic groupings it is necessary to exercise considerable care, since inter and intra-molecular effects can cause considerable variation in wavelengths and intensity; thus the absence of hydroxyl absorption at the usual position has been reported in samples known to contain this group[149]. Many authors have referred to the absence of hydroxyl absorption bands from the spectra of fatty acids, due to hydrogen bonding. This also occurs to some extent in the alcohols; if these are examined in progressively dilute solutions a hydroxyl absorption band, increasing in relative strength, begins to show at the normal frequencies. Similar effects are observed in aromatic compounds when hydroxyl groups occur in the ortho position to groups such as $-COOH$, $-CHO$ or $-NO_2$; chelation occurs and the hydroxyl absorption band is absent. It will be seen, therefore, that this phenomenon may be used to demonstrate and study the degree of hydrogen bonding in a compound. **Thompson** in his recent work on phenol-formaldehyde resins[137] has used this fact to study both inter and intra-molecular hydrogen bonding, whilst **Coggeshall**[150] has examined the effect of substituents in the benzene ring on the hydrogen bonding of phenols. Similar bonding effects occur in compounds containing $-NH$ groups.

Changes in absorption spectra also occur with change of state and several recent papers have been devoted to the study of this phenomenon[151, 152].

Most published infra-red spectra extend only to the limit of the rock salt prism *i.e.*, to about 15 μ; more recently, however, introduction of the potassium bromide prism has led to the study of spectra beyond 15 μ and details of work from 15 μ to 25 μ have been discussed by **Plyler**[153].

The scope and limitations of infra-red spectroscopy in analytical work (and in more fundamental studies) have been reviewed by **Thompson**[154]; the field of application is varied and extensive and although much has already been done there is considerable scope for further applications. There is no doubt that the infra-red method will play an ever-increasing part in the activities of industrial analytical laboratories.

SUMMARY

A brief review is given of the essentials of infra-red spectrographic equipment and technique; the new Infra-Red Analysers, which do not employ a dispersing system, are also described.

The applications of infra-red spectroscopy to problems of identification, quantitative analysis and elucidation of molecular structure are outlined and references to various examples are given.

References p. 176-179

RÉSUMÉ

Les auteurs donnent une brève description des parties essentielles d'un appareil de spectrographie infra-rouge. Ils décrivent également les méthodes d'analyse infra-rouge pour les gaz, n'utilisant pas de système de dispersion.

Les applications de la spectrographie infra-rouge à l'analyse quantitative et à la recherche de structures moléculaires sont sommairement exposées et de nombreuses références sont données.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser geben eine kurze Beschreibung der wichtigsten Teile eines Apparats für die Infrarotspektrographie. Gleichzeitig beschreiben sie Methoden zur Infrarotanalyse von Gasen, bei denen kein Dispersionssystem benutzt wird.

Die Anwendung der Infrarotspektrographie zur quantitativen Analyse und zur Untersuchung von Molekülstrukturen wird zusammenfassend auseinandergesetzt und zahlreiche Hinweise werden gegeben.

REFERENCES

[1] W. W. COBLENZ, *Carnegie Inst. Wash. Pub.*, 35, 65, 97 (1905–8).
[2] A. H. PFUND, *J. Optical Soc. Am.*, 14 (1927) 337.
[3] R. B. BARNES and others, *Infra-Red Spectroscopy*, Reinhold 1944.
[4] G. B. B. M. SUTHERLAND, *Infra-Red and Raman Spectra*, Methuen, London 1935.
[5] V. Z. WILLIAMS, *Rev. Sci. Instruments*, 19 (1948) 135.
[6] H. D. GRIFFITHS, *Phil. Mag.*, 50 (1925) 263.
[7] H. W. THOMPSON AND D. H. WHIFFEN, *Trans. Faraday Soc.*, 41 (1945) 180.
[8] L. G. SMITH, *Rev. Sci. Instruments*, 13 (1942) 63.
[9] E. C. C. BALY, *Spectroscopy*, 3rd Edition, Vol I, 1927.
[10] A. H. PFUND, *Rev. Sci. Instruments*, 8 (1937) 417.
[11] CARTWRIGHT AND STRONG, *Modern Physical Laboratory Practice*, 1942.
[12] ADAM HILGER Ltd. (England), *Leaflet S.B.*, 313 (1948).
[13] I. AMDUR AND C. F. GLICK, *Rev. Sci. Instruments*, 16 (1945) 117.
[14] F. G. BROCKMAN, *J. Optical Soc. Am.*, 36 (1946) 32.
[15] Proceedings of the Optical Society of America. Session on the Detection of Infra-Red Radiation, *J. Optical Soc. Am.*, 36 (1946) 353, and sequence.
[16] R. C. JONES, *J. Optical Soc. Am.*, 36 (1946) 448.
[17] G. K. T. CONN, *Trans. Faraday Soc.*, 41 (1945) 192.
[18] C. B. AIKEN, W. H. CARTER, AND F. S. PHILLIPS, *Rev. Sci. Instruments*, 17 (1946) 377.
[19] L. C. ROESS, AND E. N. DACUS, *Rev. Sci. Instruments*, 16 (1945) 164.
[20] M. J. E. GOLAY, *Rev. Sci. Instruments*, 18 (1947) 347; *b*) *ibid.*, 18 (1947) 357.
[21] T. F. JOHNS, *German Photoconductivity Cells for Detection of Infra-Red Radiation*, British Intelligence objectives Sub. Committee, H. M. Stationary Office, London. Report 2, Item 9.
[22] G. B. B. M. SUTHERLAND, D. E. BLACKWELL, AND P. B. FELLGELT, *Nature*, 158 (1946) 873.
[23] D. E. BLACKWELL, O. SIMPSON, AND G. B. B. M. SUTHERLAND, *Nature*, 160 (1947) 793.
[24] R. G. CASHMAN, *J. Optical Soc. Am.*, 36 (1946) 356; *b*) C. L. OXLEY, *ibid.*, 36 (1946) 356.
[25] W. J. H. MOLL AND H. C. BURGER, *Phil. Mag.*, 50 (1925) 624
[26] E. B. MOSS, *J. Sci. Instruments*, 12 (1935) 141.
[27] E. D. MCALISTER, G. L. MATHESON, AND W. J. SWEENEY, *Rev. Sci. Instruments*, 12 (1941) 314.
[28] D. I. LAWSON, *Electronic Eng.*, 17 (1944) 114.
[29] F. A. FIRESTONE, *Rev. Sci. Instruments*, 3 (1932) 163.
[30] D. J. POMPEO AND C. J. PENTHER, *Rev. Sci. Instruments*, 13 (1942) 218.
[31] J. J. FRASER, *Electronic Eng.*, 18 (1945) 340.
[32] CAMBRIDGE INSTRUMENT Co. (England), *Leaflet* No. 261 (1945).

[33] E. B. Baker and C. D. Robb, *Rev. Sci. Instruments*, 14 (1943) 356; *b)* E. B. Baker and C. D. Robb, *ibid.*, 14 (1943) 359; *c)* E. B. Baker and C. D. Robb, *ibid.*, 14 (1943) 362.
[34] E. F. Daly and G. B. B. M. Sutherland, *Nature*, 157 (1946) 547.
[35] J. King, R. B. Temple, and H. W. Thompson, *Nature*, 158 (1946) 196.
[36] R. B. Barnes, R. B. McDonald, V. Z. Williams, and R. F. Kinnaird, *J. Applied Phys.*, 16 (1945) 77 and 17 (1946) 532.
[37] R. M. Fuoss and D. J. Mead, *Rev. Sci. Instruments*, 16 (1945) 223.
[38] H. A. Willis and A. R. Philpotts, *Trans. Faraday Soc.*, 41 (1945) 187.
[39] E. G. Martin, A. W. Fischer, B. Mandel and R. E. Nusbaum, *J. Optical Soc. Am.*, 37 (1947) 923.
[40] E. E. Bell, R. H. Noble, and H. H. Nielsen, *Rev. Sci. Instruments*, 18 (1947) 48.
[41] J. D. Hardy and A. I. Ryer, *Phys. Rev.*, 55 (1939) 1112.
[42] G. B. B. M. Sutherland and H. W. Thompson, *Trans. Faraday Soc.*, 41 (1945) 174.
[43] N. Wright and L. W. Herscher, *J. Optical Soc. Am.*, 37 (1947) 211.
[44] W. S. Baird, H. M. O'Bryan, G. Ogden, and D. Lee, *J. Optical Soc. Am.*, 37 (1947) 754.
[45] J. U. White, *J. Optical Soc. Am.*, 36 (1946) 362.
[46] R. F. Wild, *Rev. Sci. Instruments*, 18 (1947) 436.
[47] D. C. Stockbarger, *Rev. Sci. Instruments*, 7 (1936) 133.
[48] D. C. Stockbarger, *J. Optical Soc. Am.*, 36 (1946) 349.
[49] Harshaw Chemical Co., Cleveland Ohio U.S.A.
[50] N. Wright, *Rev. Sci. Instruments*, 15 (1944) 22.
[51] R. C. Gore, R. S. McDonald, V. Z. Williams, and J. U. White, *J. Optical Soc. Am.*, 37 (1947) 23.
[52] J. R. Nielsen, F. W. Crawford, and D. E. Smith, *J. Optical Soc. Am.*, 37 (1947) 296.
[53] R. A. Oetjen, C. L. Kao, and H. M. Randall, *Rev. Sci. Instruments*, 13 (1942) 515.
[54] A. Elliot, *Nature*, 157 (1946) 299.
[55] R. M. Fuoss, *Rev. Sci. Instruments*, 16 (1945) 154.
[56] O. F. Tuttle and P. H. Egli, *J. Chem. Phys.*, 14 (1946) 571.
[57] K. S. Tetlow, *Nature*, 159 (1947) 850.
[58] P. Fugassi and D. S. McKinney, *Rev. Sci. Instruments*, 13 (1942) 335.
[59] H. C. Kremers, *J. Optical Soc. Am.*, 36 (1946) 349 and 37 (1947) 337.
[60] M. Hyman and B. H. Billings, *J. Optical Soc. Am.*, 37 (1947) 113.
[61] J. J. McGovern and R. A. Friedel, *J. Optical Soc. Am.*, 37 (1947) 660.
[62] J. R. Nielsen and D. C. Smith, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 15 (1943) 609.
[63] N. D. Coggeshall, *Rev. Sci. Instruments*, 17 (1946) 343.
[64] E. S. Barr, *Rev. Sci. Instruments*, 12 (1941) 396.
[65] D. C. Smith and E. C. Miller, *J. Optical Soc. Am.*, 34 (1944) 130.
[66] R. R. Gordon and H. Powell, *J. Sci. Instruments*, 22 (1945) 12.
[67] H. M. Randall, *Rev. Sci. Instruments*, 10 (1939) 195.
[68] L. Gildart and N. Wright, *Rev. Sci. Instruments*, 12 (1941) 204.
[69] R. E. Richards and H. W. Thompson, *Trans. Faraday Soc.*, 41 (1945) 183.
[70] L. G. Smith, *Rev. Sci. Instruments*, 13 (1942) 65.
[71] G. L. Simard and J. Steger, *Rev. Sci. Instruments*, 17 (1946) 156.
[72] G. B. B. M. Sutherland and H. A. Willis, *Trans. Faraday Soc.*, 41 (1945) 181.
[73] W. C. Price, *Trans. Faraday Soc.*, 41 (1945) 189.
[74] G. B. B. M. Sutherland and A. V. Jones, *Nature*, 160 (1947) 567.
[75] J. Mann and H. W. Thompson, *Nature*, 160 (1947) 17.
[76] D. A. Crooks, *Nature*, 160 (1947) 17.
[77] A. H. Pfund, *J. Optical Soc. Am.*, 37 (1947) 558.
[78] A. Elliot and E. J. Ambrose, *Nature*, 159 (1947) 641.
[79] A. H. Pfund and C. L. Gemmill, *Bull. Johns Hopkins Hosp.*, 67 (1940) 61.
[80] K. F. Luft, *J. Tech. Phys.*, 24 (1943) 97.
[81] M. L. Veingerov, *Compt. rend. acad. sci., U.R.S.S.*, 46 (1945) 182; *Nature*, 158 (1946) 28.
[82] S. A. Kogan, S. M. Luchin, and V. I. Siforov, *Compt. rend. acad. sci., U.R.S.S.*, 46 (1945) 186.
[83] F. I. Callisen, *Nature*, 159 (1947) 167.
[84] N. Wright and L. W. Herscher, *J. Optical Soc. Am.*, 36 (1946) 195.

[85] J. Lecomte, *Traité de Chimie Organique*, Masson et Co., Paris 1936, Vol. 2, p. 143.
[86] American Petroleum Institute, 50 West 50 th Street, New York 20, N.Y.
[87] N. Wright, *Ind. Eng. Ch. Anal. Ed.*, 13 (1941) 1.
[88] H. L. Dinsmore and D. C. Smith, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 11.
[89] P. Torkington and H. W. Thompson, *Trans. Faraday Soc.*, 41 (1945) 184.
[90] J. Lecomte, *Cahiers phys.*, 17 (1943) 1.
[91] R. E. Richards, *J. Chem. Soc.*, (1947) 978.
[92] R. R. Gordon and H. Powell, *J. Inst. Petroleum.*, 31 (1945) 191.
[93] R. R. Brattain and O. Beeck, *J. Applied Phys.*, 13 (1942) 699.
[94] R. R. Brattain, R. S. Rasmussen, and A. M. Cravath, *J. Applied. Phys.*, 14 (1943) 418.
[95] D. L. Fry, R. E. Nusbaum, and H. M. Randall, *J. Applied Phys.*, 17 (1946) 150.
[96] A. E. Herald and H. A. Price, *Oil. Gas. J.*, 46 (1947) 94.
[97] J. Lecomte, *Compt. rend.*, 222 (1946) 648.
[98] J. W. Kent and J. Y. Beach, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 19 (1947) 290.
[99] J. J. Heigl, M. F. Bell, and J. U. White, *Ind. Eng. Ch. Anal. Ed.*, 19 (1947) 293.
[100] D. H. Whiffen and H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.* (1945) 268.
[101] L. W. Daasch, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 19 (1947) 779.
[102] J. R. Downing, W. V. Freed, I. F. Walker, and G. D. Patterson, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18 (1946) 461.
[103] D. H. Whiffen, P. Torkington, and H. W. Thompson, *Trans. Faraday Soc.*, 41 (1945) 201.
[104] J. J. Fox and A. E. Martin, *J. Chem. Soc.* (1939) 318.
[105] R. C. Gore and J. B. Patberg, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 13 (1941) 768.
[106] E. Ganz, *Helv. Chim. Acta.*, 28 (1945) 1580.
[107] H. W. Thompson and G. B. B. M. Sutherland, *Trans. Faraday Soc.*, 41 (1945) 197.
[108] R. Gaspart and L. Gillo, *Bull. soc. chim. Belg.*, 47 (1939) 933.
[109] H. W. Thompson, *Analyst*, 70 (1945) 443.
[110] R. B. Barnes, R. C. Gore, E. F. Williams, S. G. Linsley, and E. M. Petersen, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 19 (1947) 620.
[111] D. Williams and E. K. Plyler, *J. Chem. Phys.*, 4 (1936) 154.
[112] N. B. Foster and L. W. Foskett, *J. Optical Soc., Am.* 35 (1945) 601.
[113] C. Z. Nawrocki, F. S. Brackett, and H. W. Werner, *J. Ind. Hyg. Toxicol*, 126 (1944) 193.
[114] J. H. Lee, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18 (1946) 659.
[115] H. Dingle and A. W. Pryce, *Proc. Roy. Soc., London*, B 129 (1940) 468.
[116] N. D. Coggeshall and E. L. Saier, *J. Applied. Phys.*, 17 (1946) 450.
[117] R. M. Fuoss and D. J. Mead, *Rev. Sci. Instruments*, 16 (1945) 53.
[118] R. C. Gore, *J. Chem. Education*, 20 (1943) 223.
[119] A. J. Wells and E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 9 (1941) 314.
[120] W. Gordy and D. Williams, *J. Chem. Phys.*, 4 (1936) 85.
[121] W. D. Stallcup and D. Williams, *J. Chem. Phys.*, 10 (1942) 199.
[122] F. K. Bell, *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935) 1023.
[123] B. L. Crawford, *J. Chem. Phys.*, 8 (1940) 526.
[124] R. B. Barnes, *Rev. Sci. Instruments*, 7 (1936) 265.
[125] H. W. Thompson and P. Torkington, *J. Chem. Soc.* (1945) 640.
[126] N. Sheppard and G. B. B. M. Sutherland, *J. Chem. Soc.* (1947) 453.
[127] R. E. Richards and H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.* (1947) 1248.
[128] H. Lenormant, *Compt. rend.*, 224 (1947) 1219.
[129] R. Aelion and H. Lenormant, *Compt. rend.*, 224 (1947) 904.
[130] C. G. Cannon, *Applications of Absorption Spectroscopy to Organic Compounds*, The British Coal Utilization Research Association, X (1946) 165, No. 6.
[131] J. J. Fox and A. E. Martin, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 175 (1940) 208.
[132] H. W. Thompson and P. Torkington, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 184 (1945) 3.
[133] P. Lambert and J. Lecomte, *Compt. rend.*, 206 (1938) 1007.
[134] H. W. Thompson and P. Torkington, *Trans. Faraday Soc.*, 41 (1945) 246.
[135] J. Lecomte, *Compt. rend.*, 180 (1925) 825.
[136] J. Lecomte, *Le Spectre Infrarouge*, Paris, Presses Universitaires de France (1928).
[137] R. E. Richards and H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.* (1947) 1260.

[138] J. E. FIELD, D. E. WOODFORD, AND S. D. GEHMAN, *J. Applied Phys.*, 17 (1946) 386.
[139] H. W. THOMPSON AND P. TORKINGTON, *J. Chem. Soc.* (1944) 597.
[140] G. B. B. M. SUTHERLAND, *Chemistry and Industry* (1946) 167.
[141] N. SHEPPARD AND G. B. B. M. SUTHERLAND, *Trans. Faraday Soc.*, 41 (1945) 261; *J. Chem. Soc.* (1947) 1699.
[142] C. G. CANNON AND G. B. B. M. SUTHERLAND, *Trans. Faraday Soc.*, 41 (1945) 279.
[143] J. W. ROWEN, C. M. HUNT, AND E. K. PLYLER, *J. Research Nat. Bur. Standards*, 39 (1947) 133.
[144] N. WRIGHT AND M. J. HUNTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 803.
[145] R. S. RASMUSSEN AND R. R. BRATTAIN, *J. Chem. Phys.*, 15 (1947) 120; *b*) R. S. RASMUSSEN AND R. R. BRATTAIN, *ibid.*, 15 (1947) 131; *c*) R. S. RASMUSSEN AND R. R. BRATTAIN, *ibid.*, 15 (1947) 135.
[146] N. SHEPPARD AND G. B. B. M. SUTHERLAND, *J. Chem. Soc.* (1947) 1540.
[147] H. W. THOMPSON AND P. TORKINGTON, *Trans. Faraday Soc.*, 41 (1945) 237.
[148] H. W. THOMPSON, *J. Chem. Soc.* (1947) 289.
[149] R. B. BARNES, L. G. BONNER, AND E. U. CONDON, *J. Chem. Phys.*, 4 (1936) 772.
[150] N. D. COGGESHALL, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1620.
[151] T. A. KLETZ AND W. C. PRICE, *J. Chem. Soc.* (1947) 644.
[152] R. A. FRIEDEL AND D. S. MCKINNEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 604.
[153] E. K. PLYLER, *J. Optical Soc. Am.*, 37 (1947) 746.
[154] H. W. THOMPSON, *Nature*, 153 (1944) 209; *J. Chem. Soc.* (1944) 183.

Received June 11th, 1948

L'ACIDE TRITHIOBARBITURIQUE DANS LA RECHERCHE DE L'ARGENT ET DU CUIVRE

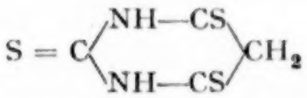
par

T. PAVOLINI ET F. GAMBARIN

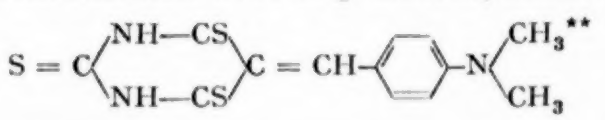
Laboratoire de Chimie agricole du Ministère de l'Agriculture et des Forêts,
Padova (Italie)

I. INTRODUCTION

Dans un article précédent* nous avons étudié l'acide p-diméthylaminobenzylidènethiobarbiturique et ses dérivés dans la recherche des métaux nobles. Dans le cas de l'argent on arrive à une dilution de 1:5000000 et dans le cas du palladium à la dilution de 1:20000000. Tout récemment notre attention s'est portée sur l'acide trithiobarbiturique:



et sur son dérivé de condensation avec la p-diméthylaminobenzaldéhyde:



un plus grand nombre de groupements thiocarbonyliques (= CS) devant influencer favorablement la réaction avec les métaux lourds: plus grande insolubilité et, par conséquence, plus grande sensibilité. Dans quelques essais, nous avons observé que l'acide trithiobarbiturique donne, avec les différents métaux lourds, des précipités jaune ocre des sels correspondants et que le composé de condensation du même acide avec la p-diméthylaminobenzaldéhyde donne des précipités vert foncé, qui, par hydrolyse, deviennent plus ou moins rapidement jaunes. Pour cette raison on ne voit plus la nécessité d'employer l'acide p-diméthylaminobenzylidènetrithiobarbiturique comme réactif. Nous avons en plus constaté soit par titration avec une solution 0.1 N de $AgNO_3$ selon VOLHARD, soit par détermination du métal dans le trithiobarbiturate d'argent (Ag = 38.15%) que l'acide trithiobarbiturique se comporte, dans les sels des métaux lourds, comme un acide monobasique. L'hydrogène remplaçable par les métaux est celui de la fonction imidique.

---

* L'acide p-diméthylaminobenzylidènethiobarbiturique et ses dérivés dans la recherche des métaux nobles, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 27.

** L'acide trithiobarbiturique n'a trouvé jusqu'à ce jour aucune application dans les travaux scientifiques.

Bibliographie p. 182.

II. PRÉPARATION DE L'ACIDE TRITHIOBARBITURIQUE

Pour la préparation de ce composé on procède d'abord à la préparation de la 2.4.6–trichloropyrimidine[1]. On chauffe un mélange de 5 g d'acide malonique, 3 g d'urée et 25 ml de $POCl_3$ pendant deux heures au bain marie, on verse la masse obtenue dans 500 g de glace finement broyée et on extrait avec l'éther éthylique après décomposition complète de $POCl_3$. L'extrait éthéré est séché pendant une nuit sur le chlorure de calcium et, par fractionnement successif, il donne 1.2 g de trichloropyrimidine (P.F. 21°; P.E. 213°) avec un rendement de 20%.

De la trichloropyrimidine on passe à l'acide trithiobarbiturique[2]. Pour cela, on additionne 1 g de trichloropyrimidine dans une solution alcoolique concentrée d'hydrogénosulfure de potassium; lorsque la réaction est terminée, on ajoute de l'eau et ensuite de l'acide chlorhydrique. Le précipité jaune floconneux est insoluble dans l'eau et dans les acides, mais soluble dans l'ammoniaque et dans les hydroxydes alcalins.

L'acide trithiobarbiturique se présente sous forme d'une poudre jaune ocre, apparemment amorphe (rendement 0.5 g), qui fond au-dessus de 270°.

Le composé de condensation avec la p-diméthylaminobenzaldéhyde se prépare par chauffage modéré jusqu'à fusion de quantités équimoléculaires de l'aldéhyde et de l'acide trithiobarbiturique. On obtient une poudre vert foncé, apparemment amorphe, soluble dans l'acide acétique et dans la pyridine, peu soluble dans l'acétone et moins encore dans l'alcool. Ce composé fond au-dessus de 270°.

III. UTILISATION DE L'ACIDE TRITHIOBARBITURIQUE COMME RÉACTIF

L'acide est employé de préférence en solution acétonique, à la concentration de 0.02%. La solution jaune, en vase fermé et à l'abri de la lumière, se conserve pendant un temps pratiquement indéfini. Ce réactif ne convient pas aux essais à la touche, mais seulement aux essais en éprouvette; selon la concentration des ions métalliques, on emploie des éprouvettes de 10, 20 ou 30 ml. La solution à analyser, neutre ou acide, est additionnée de 0.5 à 1 ml de solution acétonique de réactif et ensuite de quelques ml d'éther éthylique. On agite fortement pendant quelques secondes. La couche éthérée se colore en jaune très clair et à la surface de séparation de la couche aqueuse, il se forme une pellicule jaune ocre du composé métallique, plus ou moins apparente selon la concentration du métal lourd. L'essai témoin avec de l'eau distillée est négatif: cependant, en raison de la forte sensibilité du réactif, on révèle aisément les traces de cuivre dans les réactifs qui ne sont pas chimiquement purs.

Bibliographie p. 182.

IV. DÉTECTION DE L'ARGENT ET DU CUIVRE

Pour les solutions neutres ou faiblement acides d'ions argent, on arrive à une limite de dilution de 1:20000000 et pour le cuivre jusqu'à 1:10000000 ($Cu^{\cdot\cdot}$) ou 1:5000000 ($Cu^{\cdot}$). Lorsqu'on ne peut pas discerner l'argent du cuivre, on ajoute au liquide à analyser une solution d'acide phosphoreux (H_3PO_3), et on chauffe à l'ébullition pendant quelques minutes et, le cas échéant, on filtre. De cette façon l'argent éventuellement présent est separé à l'état élémentaire. Si alors un nouvel essai avec l'acide trithiobarbiturique est négatif, il faut conclure à la présence de l'argent, s'il est positif, à la présence de cuivre. Dans le cas où les deux ions sont présents, on observe un décroissement de la pellicule observée; mais pour des quantités trop faibles d'argent on ne pourra pas constater de changement. Il est alors nécessaire de séparer l'éther et la pellicule au moyen d'un microentonnoir à robinet et de concentrer par évaporation le liquide inférieur après addition de quelques gouttes d'acide nitrique concentré. La solution est additionnée de réactif; on obtient alors la réaction de l'argent. La limite de dilution pour le mercure est de 1:2000000 (Hg_2^{+2}) et 1:250000 (Hg^{+2}). On peut masquer ces ions (Hg_2^{+2} et Hg^{+2}) par addition préalable d'acide chlorhydrique dilué. Le palladium et le platine réagissent jusqu'à une dilution de 1:200000; ils peuvent être éliminés au moyen de réducteurs. Les autres éléments à dilution convenable ne présentent pas de sérieuses interférences.

RÉSUMÉ

Les auteurs proposent, comme réactif, l'acide trithiobarbiturique qui se montra particulièrement propre à la recherche de l'argent et du cuivre.

SUMMARY

The authors recommend as a reagent trithiobarbituric acid, which has been found very suitable for the detection of silver and copper.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser schlagen als Reagens die Trithiobarbitursäure vor, die sich zum Nachweis von Silber und Kupfer als besonders geeignet erweist.

BIBLIOGRAPHIE

[1] S. GABRIEL, *Ber.*, 33 (1900) 3667; S. GABRIEL ET J. COLMAN, *Ber.*, 37 (1904) 3657.
[2] E. BÜTTNER, *Ber.*, 36 (1903) 2234.

Reçu le 3 septembre 1948

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XVIII. DOSAGE DU SCANDIUM*

par

MME JACQUES DUPUIS** ET CLÉMENT DUVAL
Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

La forme de dosage gravimétrique habituellement retenue pour le scandium est la pesée de l'oxyde provenant de l'hydroxyde, de l'oxalate et du tartrate basique.

La matière première nécessaire pour effectuer cette étude fut extraite de la thorvéitite suivant la méthode mise au point par C. BOULANGER ET G. URBAIN[1]. On aboutit par ce procédé à l'acétylacétonate, qu'il suffit de distiller dans le vide. La minéralisation de ce produit a lieu par chauffage de plusieurs heures, au bain-marie, avec l'acide sulfurique concentré, dans un appareil à reflux. La pureté de l'oxyde résultant du sulfate obtenu a été contrôlée spectrographiquement[2].

A. HYDROXYDE

Ce corps, de formule $(HO)_3Sc$, est préparé, par traitement à chaud, du sulfate de scandium par l'ammoniaque. L'eau adsorbée et une partie de l'eau de constitution partent rapidement jusqu'à 153° (Fig. 1). De 153° à 542°, on observe une nouvelle perte d'eau, mais beaucoup plus lente. L'oxyde Sc_2O_3 est stable à partir de 542°. La courbe tracée ressemble beaucoup à celles de la glucine et de l'alumine, mais le produit anhydre se forme à plus basse température dans le cas présent.

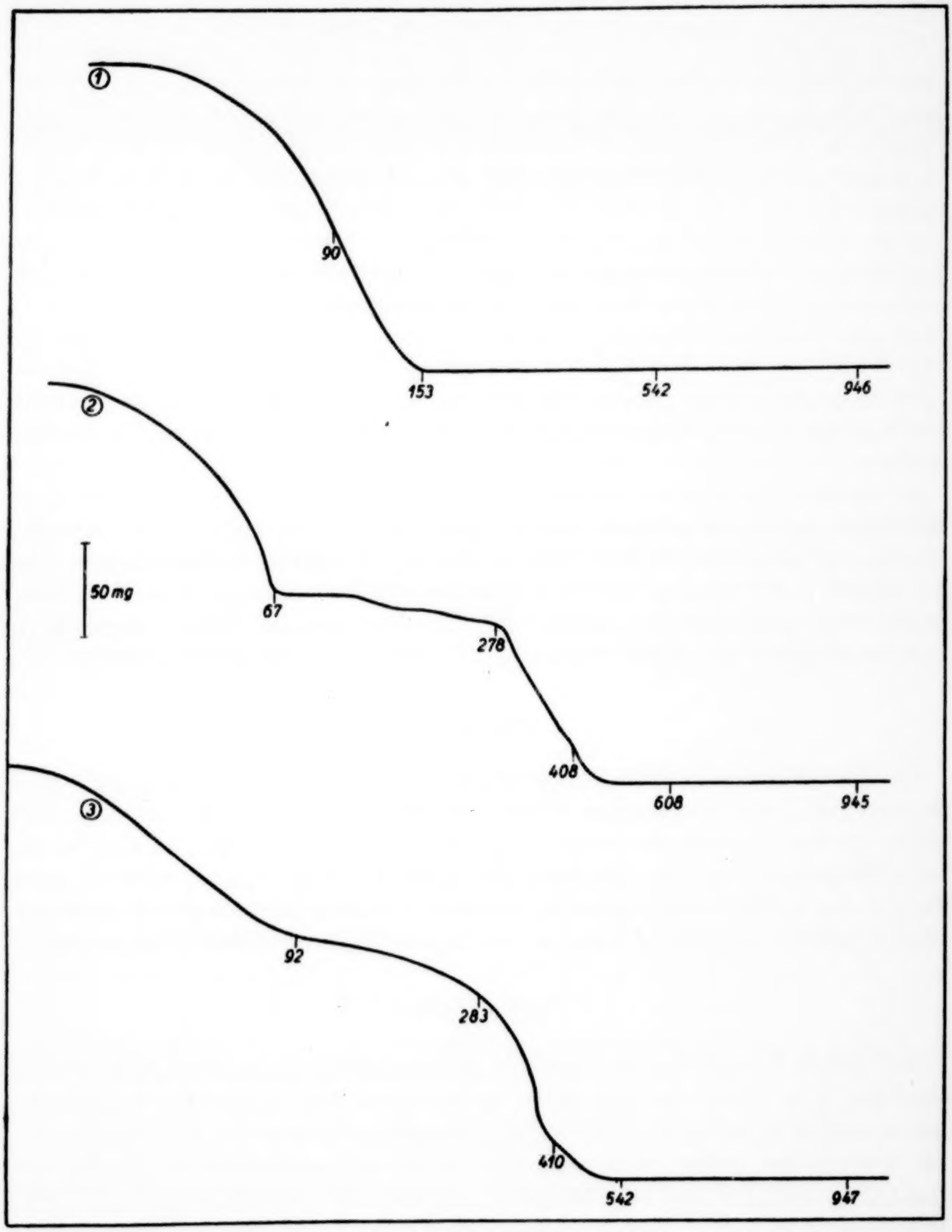
B. OXALATE

Par action du chlorure de scandium sur une solution aqueuse saturée d'acide oxalique, il se forme, au bain-marie, un précipité dont la pyrolyse est traduite par la courbe de la Fig. 2. Jusqu'à 67°, l'humidité s'élimine. A cette température, on observe un palier horizontal assez court qui correspond au décahydrate $(C_2O_4)_3Sc_2.10\,H_2O$ et qui ne nous paraît pas avoir été signalé jusqu'ici. Dès 89°, il se dissocie et à 277°, il ne reste plus que 5 molécules d'eau combinées. A cette température, on observe un changement brusque de pente. Il est impossible de

---

[*] Pour XVII, voir TH. DUVAL ET CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 228.
[**] Antérieurement THÉRÈSE DUVAL.

Bibliographie p. 185.



Courbes de pyrolyse:
Fig. 1. Hydroxyde de scandium; Fig. 2. Oxalate de scandium; Fig. 3. Tartrate basique de scandium

Bibliographie p. 185.

saisir la fin de la déshydratation. La perte d'eau, d'oxyde de carbone et de gaz carbonique se manifeste jusqu'à 608° avec changement brusque de pente à 450°. Au-dessus de 608°, on observe le palier horizontal de l'oxyde de scandium pur.

C. TARTRATE BASIQUE

Ce corps, sans formule précise, qui prend naissance dans l'action du tartrate d'ammonium sur le sulfate de scandium, se déshydrate et se décompose en perdant continuellement du poids jusqu'à 542°. Alors, commence le palier horizontal de l'oxyde de scandium (Fig. 3). Les résultats de l'analyse ne s'accordent pas avec une formule simple pour un produit initial sec; rappelons que cette précipitation constitue une excellente séparation du scandium et du thorium.

RÉSUMÉ

A l'aide de la thermobalance de **Chevenard**, les auteurs montrent que l'oxyde de scandium doit être porté au-dessus de 542° lorsqu'il provient de l'hydroxyde, au-dessus de 608° lorsqu'il provient de l'oxalate, au-dessus de 542° lorsqu'il provient du tartrate basique, si l'on désire doser le scandium sous cette forme.

SUMMARY

With the help of the **Chevenard** thermobalance, it is shown that if it is desired to weigh scandium as oxide, it must be heated above 542° when it is derived from the hydroxide, above 608° when it is from the oxalate, and above 542° when it is from the basic tartrate.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der Thermowage von **Chevenard** zeigen die Verfasser dass Scandiumoxyd auf Temperaturen oberhalb von 542° gebracht werden muss, wenn es aus dem Hydroxyd entsteht, oberhalb von 608°, wenn es aus Oxalat gebildet wird und oberhalb von 542°, wenn es aus dem basischen Tartrat entsteht, wenn man Scandium als Oxyd bestimmen will.

BIBLIOGRAPHIE

[1] C. Boulanger et G. Urbain, *Compt. rend.*, 174 (1922) 1442.

[2] Par M. J. Bardet, directeur du Laboratoire d'Hydrologie, qui voudra bien trouver ici le témoignage de nos remerciements.

Reçu le 28 mai 1948

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XIX. DOSAGE DU PRASÉODYME*

par

MME THÉRÈSE DUPUIS ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B Sorbonne, Paris (France)

Les formes gravimétriques usuelles pour l'estimation du praséodyme sont l'hydroxyde, le sulfate et l'oxalate.

Nous avons, sans succès, essayé la séparation et le dosage sous forme d'oxinate. Le précipité feutré, jaune, formé en milieu acétique à p_H 5 se filtre et se lave bien, mais la courbe enregistrée (non reproduite ici) accuse une perte continuelle d'oxinate par sublimation, en même temps qu'une dissociation de la partie restante. A 221°, il reste une fraction d'oxyde brun, sans doute Pr_6O_{11}.

A. HYDROXYDE

La précipitation s'effectue suivant la technique de BRINTON ET PAGEL[1]. La courbe de la Fig. 1 indique une rapide déshydratation jusqu'à 80° où commence un palier horizontal s'étendant jusqu'à 284°, zone d'existence de l'hydroxyde $(HO)_3Pr$ légèrement chargé de carbonate. A partir de 676°, on obtient le mélange à poids constant, auquel on donne ordinairement la formule Pr_6O_{11}.

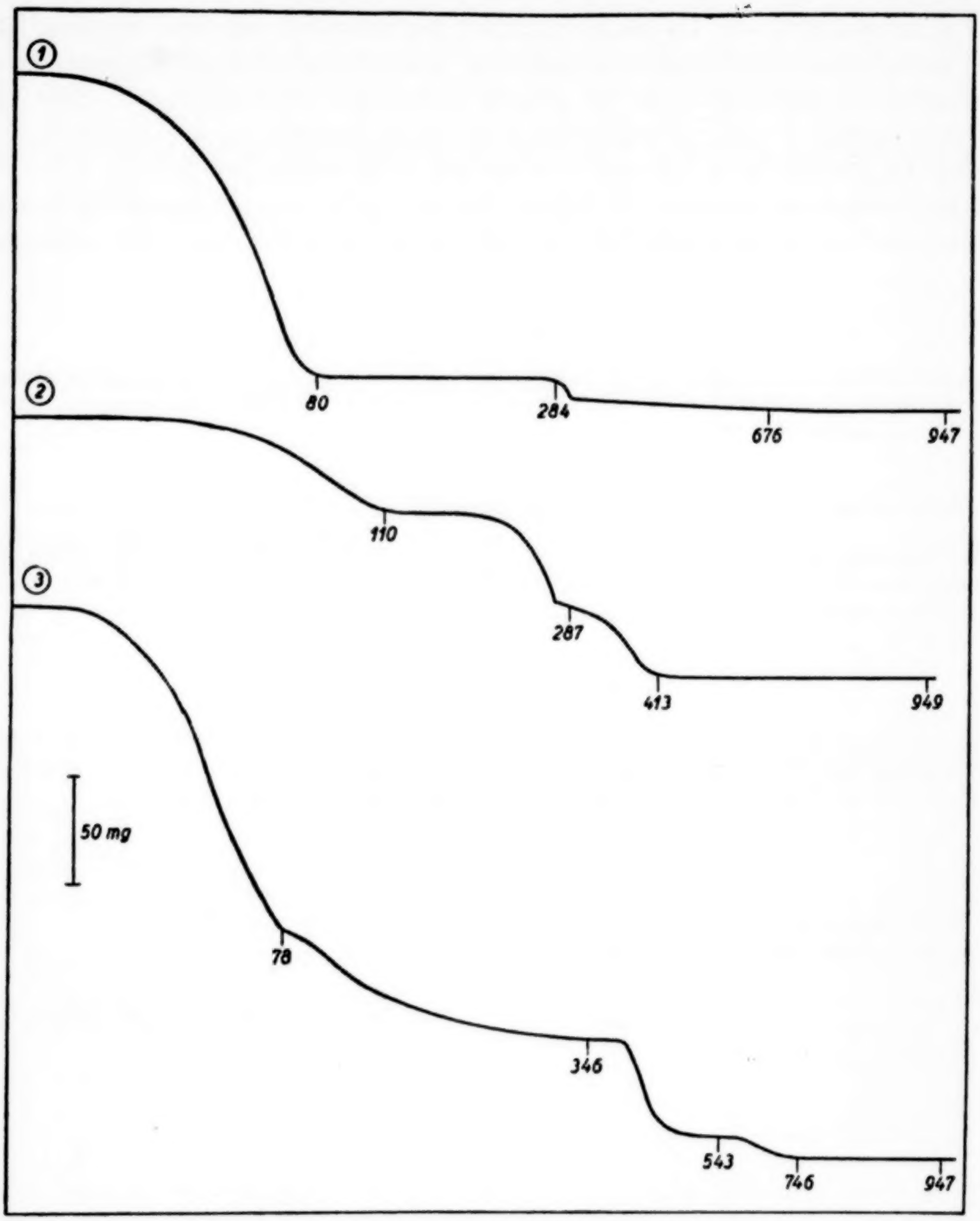
B. SULFATE

Nous avons traité le nitrate de praséodyme par un léger excès d'acide sulfurique concentré, conformément aux indications de SARVER ET BRINTON[2]. La courbe de pyrolyse du produit de réaction (Fig. 2) indique un départ d'eau retenue jusqu'à 110°. L'acide et l'anhydride sulfuriques se dégagent alors jusqu'à 413° avec légère inflexion à 280°. Le sulfate anhydre figure donc à poids constant à partir de 413°. Le palier horizontal a été suivi jusqu'à 949°.

---

* Pour XVIII, voir TH. DUPUIS ET CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 183.

Bibliographie p. 188.



Courbes de pyrolyse des dérivés du praséodyme:
Fig. 1. Hydroxyde; Fig. 2. Sulfate; Fig. 3. Oxalate

C. OXALATE

Le nitrate de praséodyme traité au bain-marie pendant plusieurs heures avec l'acide oxalique donne un précipité de décahydrate, suivant SARVER ET BRINTON[2]. La pyrolyse de ce corps représentée par la Fig. 3 traduit d'abord un départ de l'excès d'eau jusqu'à 78° où l'on observe un changement de direction correspondant à ce décahydrate. La déshydratation parfaitement régulière s'achève vers 346°, mais le palier de l'oxalate anhydre est très court et n'est pas rigoureusement horizontal. La destruction de cet oxalate commence alors, change d'allure vers 543° et s'achève à 746°, température à partir de laquelle on peut peser l'oxyde Pr_6O_{11}. Le produit apparu à 543° n'a pas une composition définie.

Nous remercions vivement M. Félix Trombe qui a mis obligeamment à notre disposition l'oxyde de praséodyme pur nécessaire pour effectuer cette recherche.

RÉSUMÉ

La thermobalance de Chevenard indique aux auteurs que dans le dosage gravimétrique du *praséodyme*, il faut porter l'hydroxyde au-dessus de 676°, le sulfate au-dessus de 413° et l'oxalate au-dessus de 746°.

SUMMARY

The Chevenard thermobalance has indicated that in the gravimetric determination of *praseodymium* it is necessary to heat the hydroxide above 676°, the sulphate above 413° and the oxalate above 746°.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Thermowage von Chevenard zeigte den Verfassern, dass man bei der gravimetrischen Bestimmung von *Praseodym* das Hydroxyd auf Temperaturen oberhalb von 676°, das Sulfat oberhalb von 413° und das Oxalat oberhalb von 746° bringen muss.

BIBLIOGRAPHIE

[1] P. H. Brinton, and H. A. Pagel, *J. Am. Chem. Soc.*, 45 (1923) 1460.
[2] L. A. Sarver, and P. H. Brinton, *id.*, 49 (1927) 943.

Reçu le 1^er juillet 1948

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

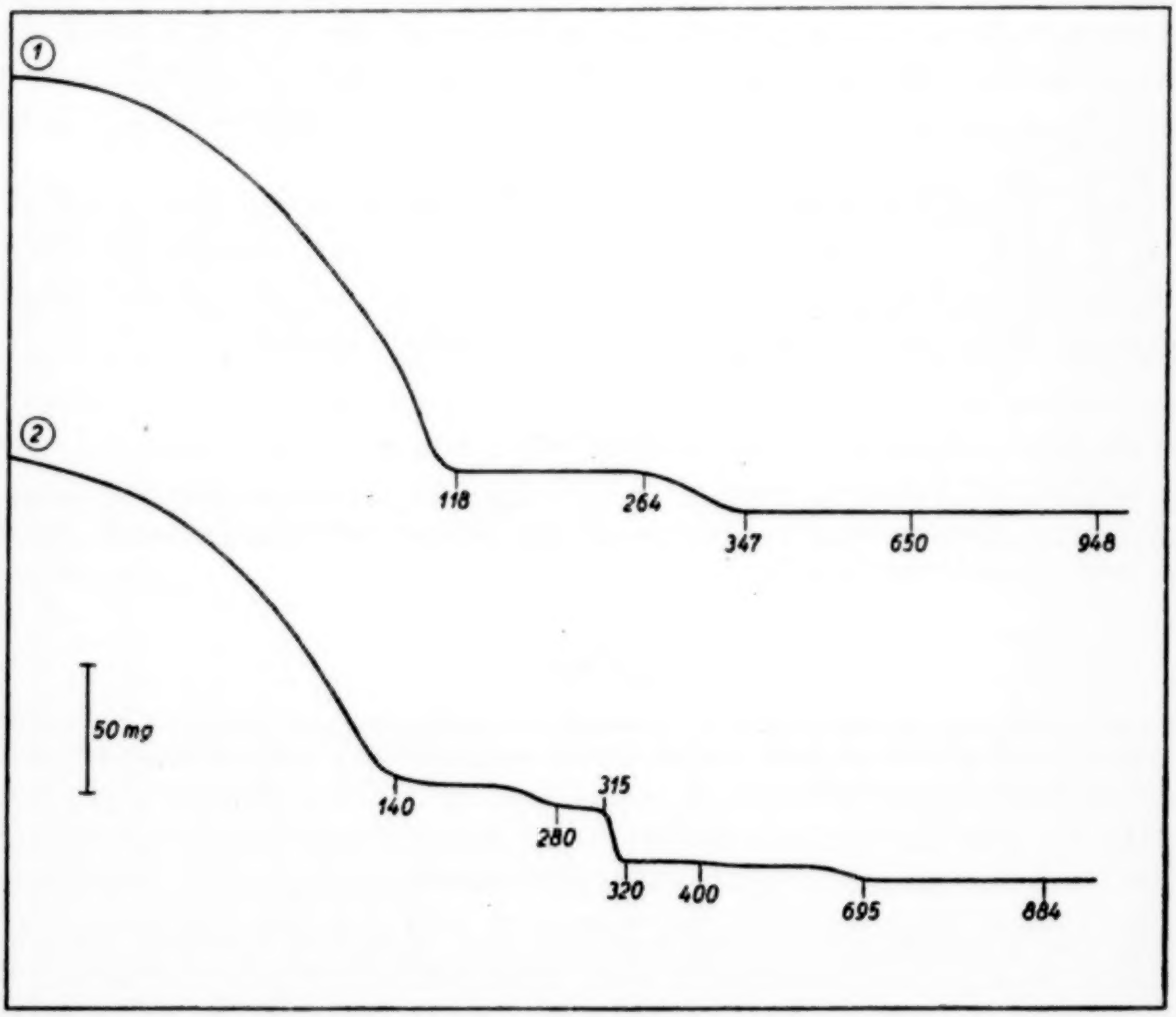
XX. DOSAGE DE L'EUROPIUM*

par

Mme THÉRÈSE DUPUIS ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B Sorbonne, Paris (France)

Nous n'avons trouvé pour ce corps simple que des indications sommaires sur sa pesée sous forme d'oxyde Eu_2O_3; c'est pourquoi nous avons étendu à cette terre rare la gravimétrie sous forme d'oxalate.



Courbes de pyrolyse des dérivés de l'europium: Fig. 1 Hydroxyde; Fig. 2 Oxalate

---

* Pour XIX, voir TH. DUPUIS ET CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 186.

A. HYDROXYDE

Une solution aqueuse de nitrate d'europium est décomposée, à 60°, par l'ammoniaque. Le précipité formé se dépose pendant 2 heures. La courbe enregistrée (Fig. 1) traduit le départ d'eau d'imbibition jusqu'à 118°. A cette température, commence le palier horizontal de l'hydroxyde $(HO)_3Eu$ qui s'étend jusqu'à 264°. La décomposition de celui-ci commence alors, rapide jusqu'à 347° quand les 2/3 environ de l'eau combinée ont disparu, plus lente ensuite jusqu'à 650° où commence le palier horizontal de l'oxyde Eu_2O_3.

B. OXALATE

L'oxalate $(C_2O_4)_3Eu_2.10H_2O$ a été précipité en solution neutre de nitrate d'europium par une solution aqueuse d'acide oxalique dilué. La courbe tracée (Fig. 2) accuse la perte d'eau de mouillage et de 5 molécules d'eau de cristallisation jusqu'à 140°, où l'on observe un changement d'allure sans palier horizontal. Le reste de l'eau de cristallisation s'échappe jusqu'à 280°. L'existence de l'oxalate anhydre est indiquée par le palier horizontal allant de 280° à 315°. L'oxyde Eu_2O_3 apparaît dès 695°. On remarque intermédiairement un palier horizontal entre 320° et 400°; il correspond à un corps qui aurait une formule comprise entre $Eu_2O_3.CO_2$ et $Eu_2O_3.2CO_2$.

L'oxyde d'europium très pur qui a servi à faire ce travail nous a été confié par M. F. TROMBE, directeur du Laboratoire des Traitements thermiques; c'est une partie de l'échantillon qui avait servi, en 1938, à ce savant, pour isoler l'europium métallique. Nous lui adressons nos chaleureux remerciements.

RÉSUMÉ

En ce qui concerne le dosage gravimétrique de l'*europium*, on peut peser l'oxyde provenant de l'hydroxyde après chauffage à 650°, l'oxalate anhydre entre 280° et 315°, l'oxyde provenant de cet oxalate, au-dessus de 695°.

SUMMARY

In the gravimetric determination of *europium* the oxide produced from the hydroxide can be weighed after ignition at 650°, the oxalate between 280° and 315° and the oxide produced from this oxalate above 695°.

ZUSAMMENFASSUNG

Wenn man *Europium* gravimetrisch bestimmen will, kann man das Oxyd, das aus dem Hydroxyd entsteht, nach Erhitzen auf 650° wägen, das wasserfreie Oxalat nach Erhitzen auf Temperaturen zwischen 280° und 315°, und das aus diesem Oxalat entstehende Oxyd oberhalb von 695°.

Reçu le 1^er^ juillet 1948

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XXI. DOSAGE DE L'ALUMINIUM*

par

MME THÉRÈSE DUPUIS ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B. Sorbonne, Paris (France)

L'aluminium se dose gravimétriquement sous forme
- d'oxyde,
- de chlorure,
- de phosphate,
- d'aluminofluorure de sodium,
- d'aluminate de lithium,
- de complexe interne avec l'oxine, la dibromo-5.7 oxine et le cupferron.

La précipitation en hydroxyde a donné lieu à de très nombreuses variantes, afin d'obtenir un produit filtrant bien et donnant un poids constant, à la plus basse température possible. Nous avons examiné un grand nombre de ces variantes, ce qui permet d'en faire une étude critique; d'ailleurs, un certain groupe de méthodes servant plus spécialement à la séparation de l'aluminium et des métaux voisins est entré également en ligne de compte. A la pyrolyse de l'alumine précipitée, nous avons aussi comparé celle de deux minéraux usuels: le diaspore et l'hydrargillite. Enfin, parmi les variantes, nous avons introduit un nouveau procédé, d'ailleurs satisfaisant, calqué sur les procédés de précipitation fractionnée dus à TROMBE.

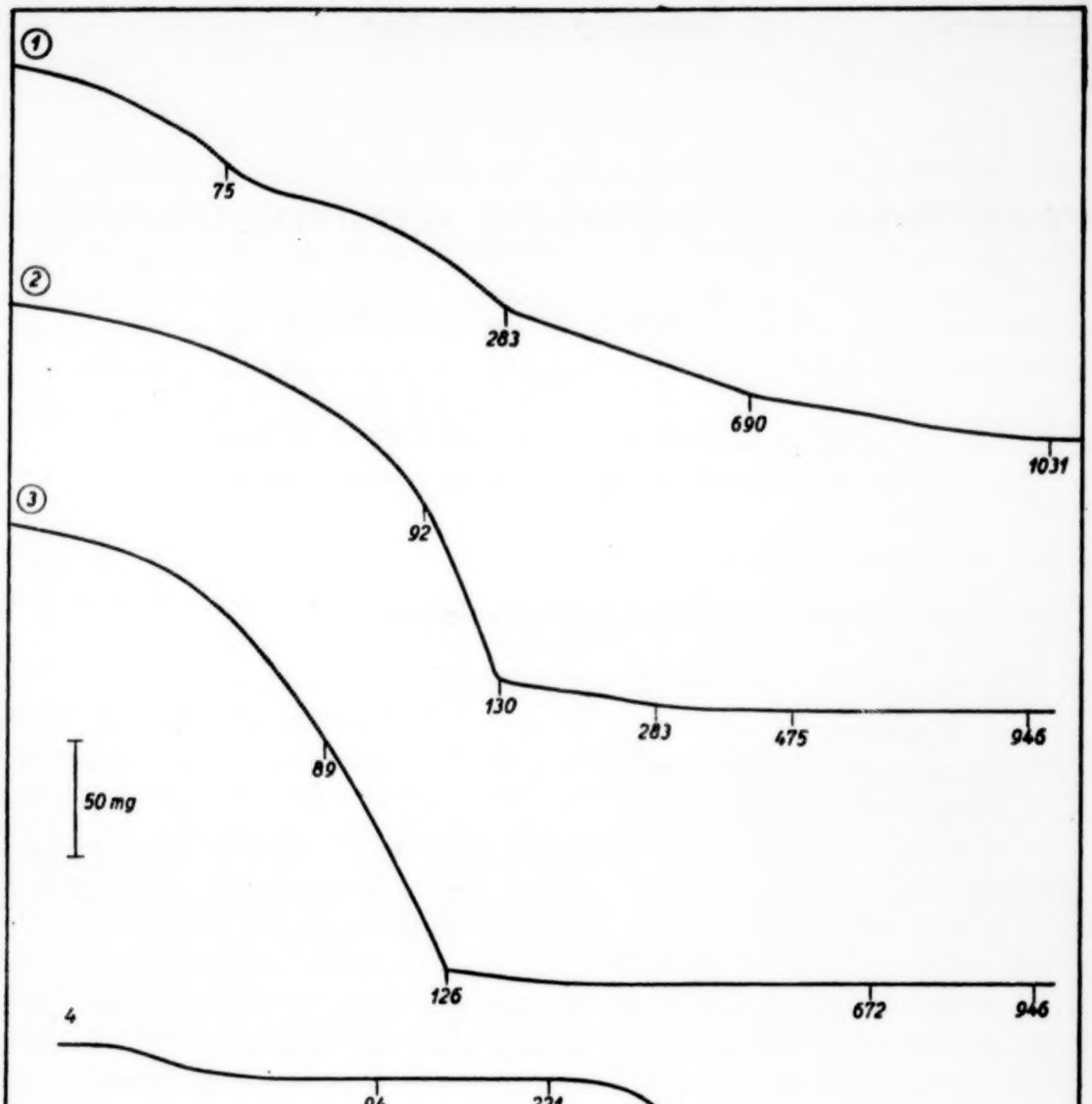
A. OXYDE

1. *Précipitation par l'ammoniaque.* Nous avons suivi la méthode classique de FRESENIUS[1], modifiée par BLUM[2], c'est-à-dire, la précipitation du mélange nitrate d'aluminium-chlorure d'ammonium additionné de rouge de méthyle, par l'ammoniaque diluée. Le lavage fut effectué avec une solution à 2% de chlorure d'ammonium. La courbe enregistrée (Fig. 1) avec le précipité gélatineux obtenu, rappelle dans son allure celle qui fut tracée par MLLE BERGÈS[3] avec un hydroxyde préparé par électrolyse. La perte de poids est continue jusqu'à 1031°. On recommande

---

* Pour XX, voir TH. DUPUIS ET CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 189.

Bibliographie p. 205.



Courbes de pyrolyse de l'alumine précipitée:
Fig. 1, par l'ammoniaque; Fig. 2, par le gaz ammoniac; Fig. 3, par l'urée; Fig. 4, par le succinate-urée; Fig. 5, par le chloramidure de mercure; Fig. 6, par l'hexaméthylène tétramine

habituellement de faire la calcination au-dessus de 1300°, au chalumeau. On voit que le procédé photographique indique le poids constant beaucoup plus bas lorsqu'on n'est pas obligé de sortir le creuset du four. Vers 283°, le chlorure d'ammonium se dégage en abondance; une brisure assez nette vers 690° traduit la fin de la purification de l'alumine et le commencement de sa déshydratation.

2. *Précipitation par le gaz ammoniac.* Nous avons appliqué la méthode de TROMBE[4] en amenant dans une solution de nitrate d'aluminium initialement à p_H 3, un courant d'air très lent chargé de vapeurs ammoniacales à 15°. Par gradation progressive du p_H, on voit, pour la valeur 5.5 le précipité apparaître et les cristaux grossir; la précipitation est complète à 7.8 avec la concentration choisie. La filtration peut se faire immédiatement sur papier sans cendre ou creuset de verre fritté No. 3; l'aluminon donne une réaction négative sur le filtrat. La courbe enregistrée avec cette alumine (Fig. 2) diffère considérablement de la précédente. La brisure nette à 130° indique la fin du départ de l'eau d'imbibition. Le poids constant s'observe dès 475°. Le palier se maintient horizontalement jusqu'au delà de 1000°. On voit donc le double intérêt de cette variante: facile filtration et séchage à basse température.

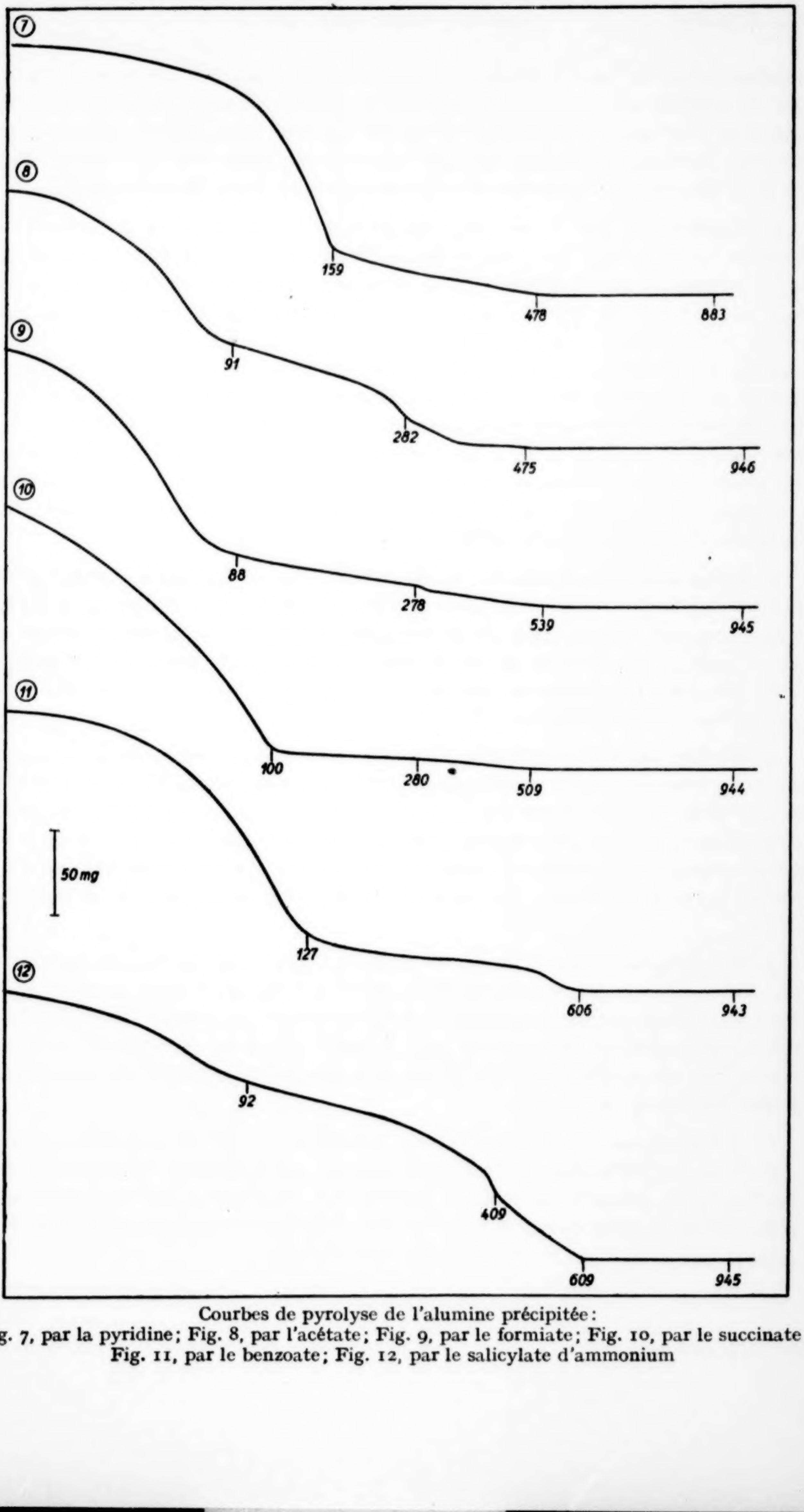
3. *Précipitation par l'urée.* La courbe tracée (Fig. 3) ressemble tout à fait à la précédente. Le poids constant s'obtient à 672°, mais, depuis 539° la courbe descend très lentement. Les auteurs de la méthode, WILLARD ET TANG[5], préconisèrent 1200° pour la température de calcination. Notre méthode permet d'opérer beaucoup plus bas. Le recours au creuset de platine est inutile; le creuset filtrant de porcelaine convient bien.

4. *Méthode au succinate d'urée.* Des mêmes auteurs, la méthode à l'urée-acide succinique est également recommandable. Le palier horizontal d'oxyde commence à 611° (Fig. 4). De toutes les courbes étudiées dans ces méthodes de dosage, celle-ci est la seule à posséder un palier horizontal entre 94° et 221° dont la longueur inusitée fait exclure la présence d'une trace d'acide succinique ou d'urée ayant échappé au lavage. La position de ce palier correspond à 12 H_2O pour Al_2O_3.

5. *Précipitation à l'amidochlorure de mercure.* Cette méthode, comme toutes celles dans lesquelles on prépare un corps insoluble à l'aide d'un autre corps insoluble, nous paraît peu pratique, quoique l'excès du dérivé précipitant $ClHgNH_2$ disparaisse par la chaleur. Nous avons suivi le mode opératoire de SOLAJA[6]. La courbe tracée (Fig. 5) accuse une perte de poids continue jusqu'à 676° où commence le palier horizontal de l'oxyde.

6. *Précipitation par l'hexaméthylène tétramine.* Le mode opératoire consiste encore en une libération lente d'ammoniaque par hydrolyse (RAY ET CHATTOPADHYA[7]). Le précipité est facile à filtrer et un chauffage à 473° seulement suffit pour obtenir le poids constant pour l'oxyde d'aluminium correspondant (Fig. 6).

Bibliographie p. 205.



Courbes de pyrolyse de l'alumine précipitée:
Fig. 7, par la pyridine; **Fig. 8**, par l'acétate; **Fig. 9**, par le formiate; **Fig. 10**, par le succinate; **Fig. 11**, par le benzoate; **Fig. 12**, par le salicylate d'ammonium

7. *Précipitation par la pyridine.* On sait qu'il existe une foule de corps de nature aminée qui permettent de précipiter l'alumine: méthylamine, éthylamine, pyridine, aniline, pipérazine, hydrazine, phénylhydrazine, o-phénétidine, etc. Nous ne donnerons que les résultats obtenus avec la pyridine, la précipitation étant effectuée suivant le mode opératoire d'OSTROUMOFF[8] qui donne un produit immédiatement filtrable n'adhérant pas aux vases à précipiter. La courbe tracée (Fig. 7) présente une descente rapide traduisant le départ d'eau et de pyridine retenues. A 159°, on trouve l'alumine $(HO)_3Al$ qui perd doucement l'eau de constitution jusqu'à 478° où commence le palier horizontal de l'oxyde.

8. *Précipitation en acétate basique.* Cette méthode bien connue pour séparer l'aluminium des métaux bivalents a été conduite suivant la technique de BRUNCK ET FUNK[9, 10]. La destruction par la chaleur de l'acétate basique produit, est assez irrégulière, avec changements de pente marqués à 91° et à 282°. L'alumine peut être obtenue à poids constant, à l'état anhydre, au-dessus de 475° (Fig. 8).

9. *Précipitation par le formiate d'ammonium.* En opérant d'après FUNK (*loc. cit.*) on obtient directement un précipité d'alumine facile à filtrer. La brisure nette, sur la courbe enregistrée (Fig. 9), à 88°, correspond bien à la formule $(HO)_3Al$. Celle-ci perd son eau irrégulièrement jusqu'à 539°, température au-delà de laquelle apparaît le palier horizontal de l'oxyde anhydre.

10. *Méthode au succinate d'ammonium.* Cet excellent procédé qui constitue aussi une vieille méthode de séparation de l'aluminium et du manganèse, est réalisé suivant les indications de C. R. FRESENIUS[1]. Le précipité d'alumine, très facile à filtrer, perd l'eau qui le mouille jusqu'à 100° où l'on observe un changement de direction très net sur la courbe (Fig. 10). L'oxyde anhydre peut être pesé à partir de 509°.

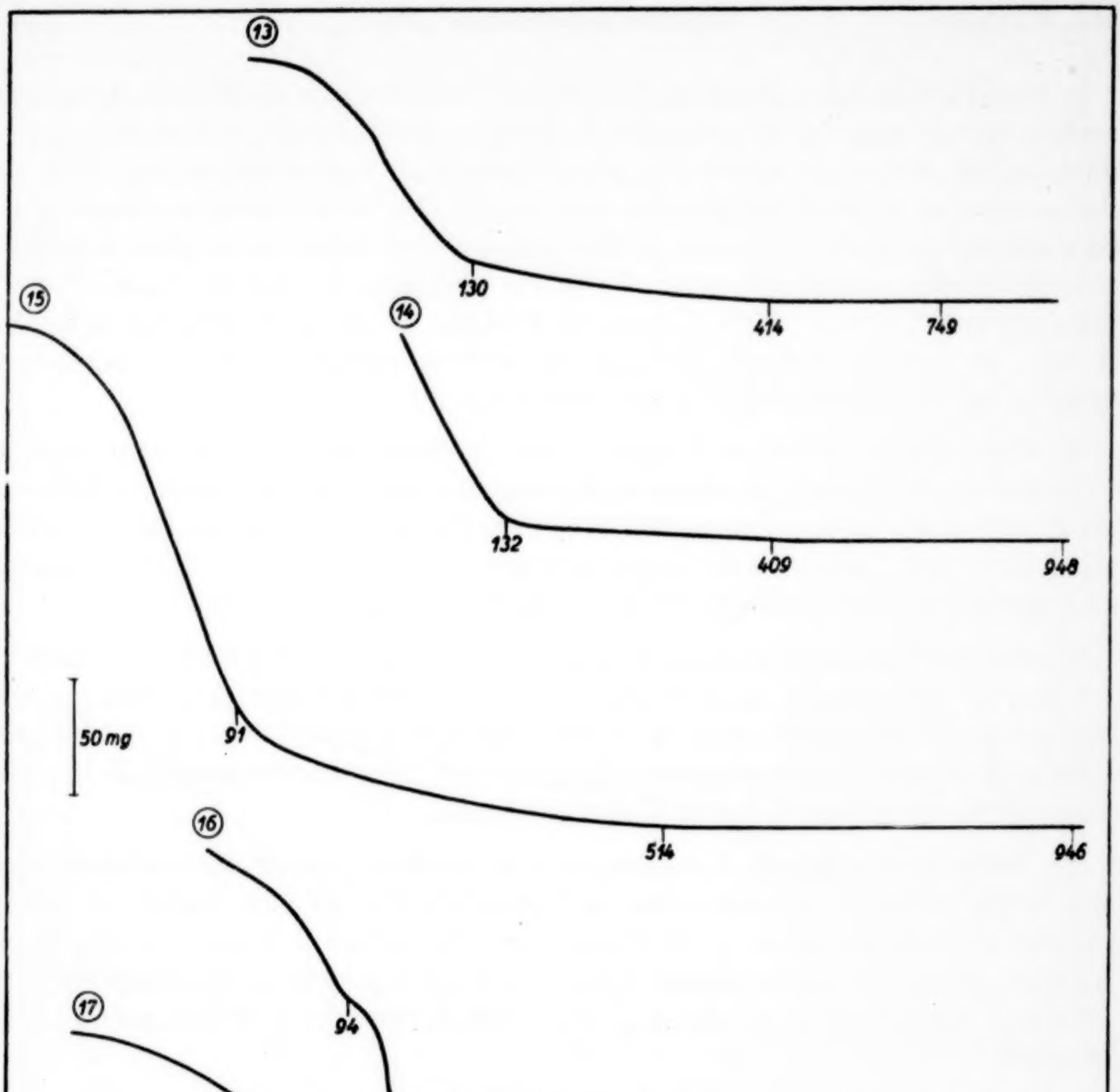
11. *Méthode au benzoate d'ammonium.* En suivant les recommandations de KOLTHOFF, STENGER ET MOSKOVITZ[11], on arrive à une alumine qui donne à peu près la même courbe de pyrolyse que la précédente, mais le palier correspondant à l'oxyde ne commence qu'à 607° (Fig. 11).

12. *Méthode au salicylate.* Le procédé de YOUNG ET LAY[12] conduit à un salicylate basique d'aluminium sans formule fixe. La destruction de la matière organique a lieu entre 409° et 609°, ce qui conduit à un changement de pente très net de la courbe. L'oxyde d'aluminium est formé à partir de 650° (Fig. 12).

13. *Méthode au sulfure d'ammonium.* Cette méthode, réputée non quantitative, s'effectue d'après le procédé de HILLEBRAND ET LUNDALL[13]. Le précipité se filtre très bien et perd, peu à peu, sa teinte verdâtre initiale. La courbe tracée (Fig. 13) indique la formation d'oxyde Al_2O_3 dès 414°.

14. *Méthode au carbonate d'ammonium.* Cette excellente méthode, effectuée suivant MEINECKE[14], donne une alumine perdant régulièrement l'humidité retenue

Bibliographie p. 205.



Courbes de pyrolyse de l'alumine précipitée:
Fig. 13, par le sulfure; Fig. 14, par le carbonate; Fig. 15, par le bicarbonate; Fig. 16, par le carbonate d'hydrazinium; Fig. 17, par le cyanate de potassium; Fig. 18, par le nitrite d'ammonium

jusqu'à 132°, puis l'eau de constitution de 132° à 409° (Fig. 14). Le palier horizontal correspondant à l'oxyde s'étend à partir de cette dernière température.

15. *Méthode au bicarbonate d'ammonium.* Dans ce procédé, dû à KOZU[15], la déshydratation s'effectue d'une manière continue et le poids constant correspondant à l'oxyde s'observe dès 514° (Fig. 15).

16. *Méthode au carbonate d'hydrazinium.* Par application de l'excellente méthode de JILEK ET LUKAS[16], nous obtenons une alumine compacte, filtrant bien. La courbe (Fig. 16) montre une singularité intéressante. La petite quantité d'eau et de réactif retenus disparaissent rapidement jusqu'à 122°. A cette température et jusqu'à 200°, nous observons un palier relatif à l'alumine pure $(HO)_3Al$; de là, une préparation facile pour ce corps qui perd ensuite son eau de constitution jusqu'à 544° où commence le palier horizontal de l'oxyde.

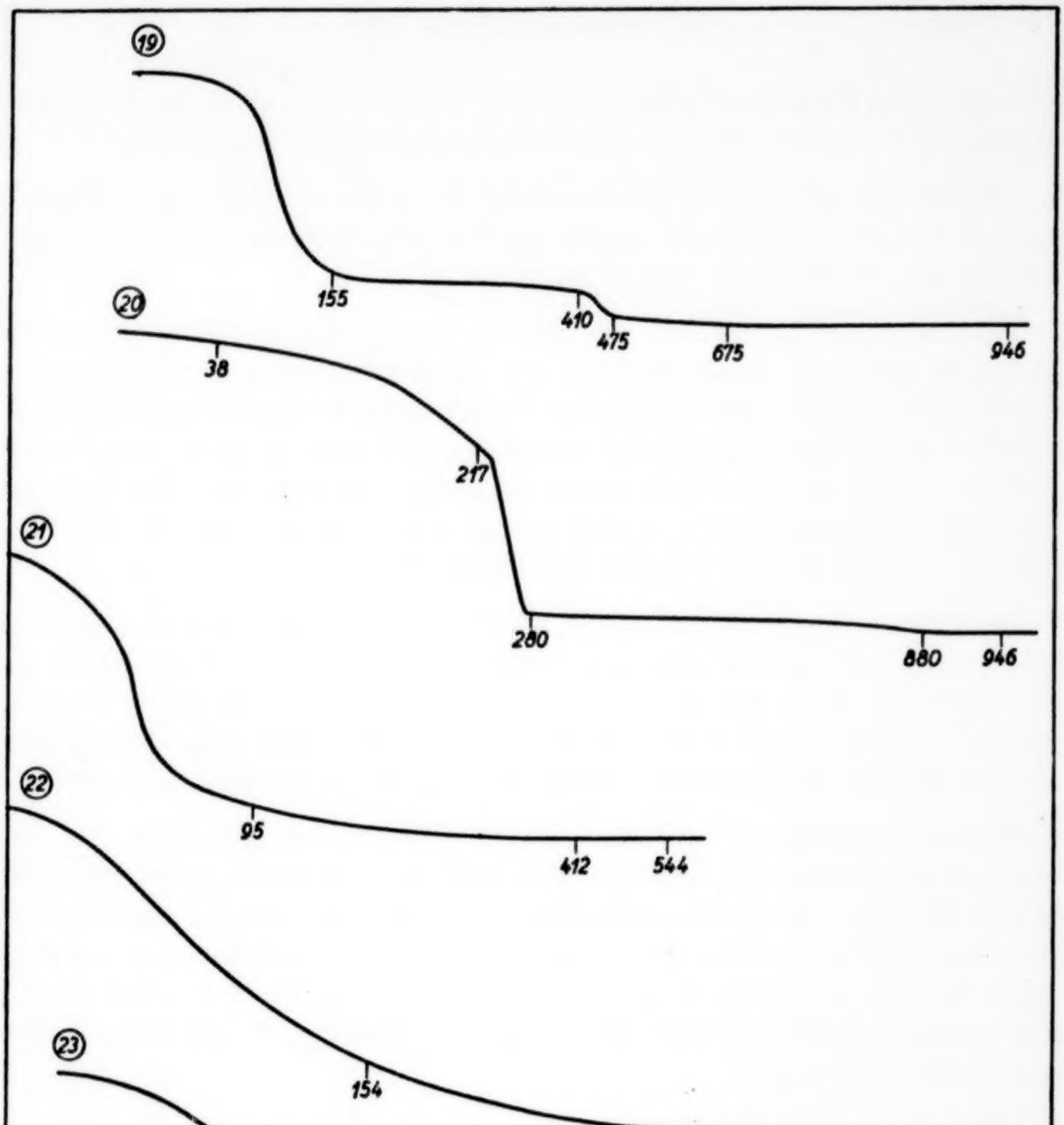
17. *Méthode au cyanate de potassium.* C'est encore une très bonne méthode donnant une alumine facile à filtrer, en suivant le travail de RIPAN[17]. La courbe tracée (Fig. 17) montre deux brisures, l'une vers 100° traduisant la fin de la perte de l'humidité, l'autre à 510° indiquant la fin du départ régulier de l'eau combinée. Au-dessus de cette température, commence le palier horizontal de l'oxyde.

18. *Méthode au nitrite.* L'hydroxyde formé au cours de l'hydrolyse, après action du nitrite d'ammonium sur le sulfate d'aluminium, d'après SCHIRM[18] est extrêmement bien filtrable. La courbe tracée (Fig. 18) montre une perte d'eau d'imbibition jusqu'à 100° où l'on observe un changement de pente correspondant à l'alumine $(HO)_3Al$. Celle-ci perd l'eau de constitution jusqu'à 480° avec ressaut entre 190° et 200° quand la moitié environ de cette eau est évacuée. La palier horizontal de l'oxyde commence à 480°.

19. *Méthode au thiosulfate.* Parmi les variantes de cette méthode, nous avons choisi celle de CLENNELL[19]. La courbe enregistrée (Fig. 19) montre une brisure nette à 155° après le départ d'eau d'imbibition. L'évacuation de l'eau de constitution se fait en trois temps: d'abord régulière jusqu'à 410°, ensuite accélérée jusqu'à 475°, très lente enfin jusqu'à 675° où l'on observe le poids constant théorique. A notre avis, cette méthode n'est pas à recommander.

20. *Méthode à l'iodure-iodate.* Cette méthode de séparation bien connue a été exécutée suivant la technique de STOCK[10]. Quoique la filtration du précipité d'alumine soit aisée, la pyrolyse indique que le poids constant n'est atteint que vers 880°, la perte d'eau de constitution s'effectuant très lentement depuis 280° (Fig. 20).

21. *Méthode à l'hydrogénosulfite.* Cette méthode, préconisée pour séparer l'aluminium du fer dans les minéraux, s'effectue suivant le mémoire de BARBIER[21]. Le précipité filtre bien, mais adhère légèrement aux parois des vases à précipiter. La courbe (Fig. 21) indique que l'oxyde Al_2O_3 est obtenu à partir de 412°.



Courbes de pyrolyse de l'alumine précipitée:
Fig. 19, par le nitrite-thiosulfate; Fig. 20, par l'iodure-iodate; Fig. 21, par l'hydrogénosulfite; Fig. 22, par le gaz carbonique; Fig. 23, par le brome; Fig. 24, par le tannin

22. *Précipitation en bäyerite.* Un courant de gaz carbonique passant lentement, à 15°, dans une solution d'aluminate de sodium avec contrôle de la valeur du p_H, donne suivant la technique de FRICKE ET MEYRING[22] une alumine qui s'identifie röntgenographiquement avec la bäyerite. La filtration en est assez rapide, mais la courbe de pyrolyse, lentement décroissante, n'accuse un poids constant qu'à partir de 945° (Fig. 22).

23. *Précipitation par le brome.* La précipitation au-dessous de 60°, par le brome, suivant JAKOB[23] s'avère bien plus satisfaisante. Le palier horizontal correspondant à l'oxyde commence en effet à 280° (Fig. 23). C'est la plus basse température constatée en comparant toutes ces variantes.

24. *Précipitation par le tannin.* La séparation de l'aluminium est effectuée en milieu tartrique, d'après la technique de SCHOELLER ET WEBB[25]. Le précipité volumineux obtenu subit une perte de poids continue jusqu'à 898° où la courbe de pyrolyse (Fig. 24) subit une brisure brusque et devient horizontale. La méthode paraît donc peu avantageuse dans le cas de l'aluminium seul.

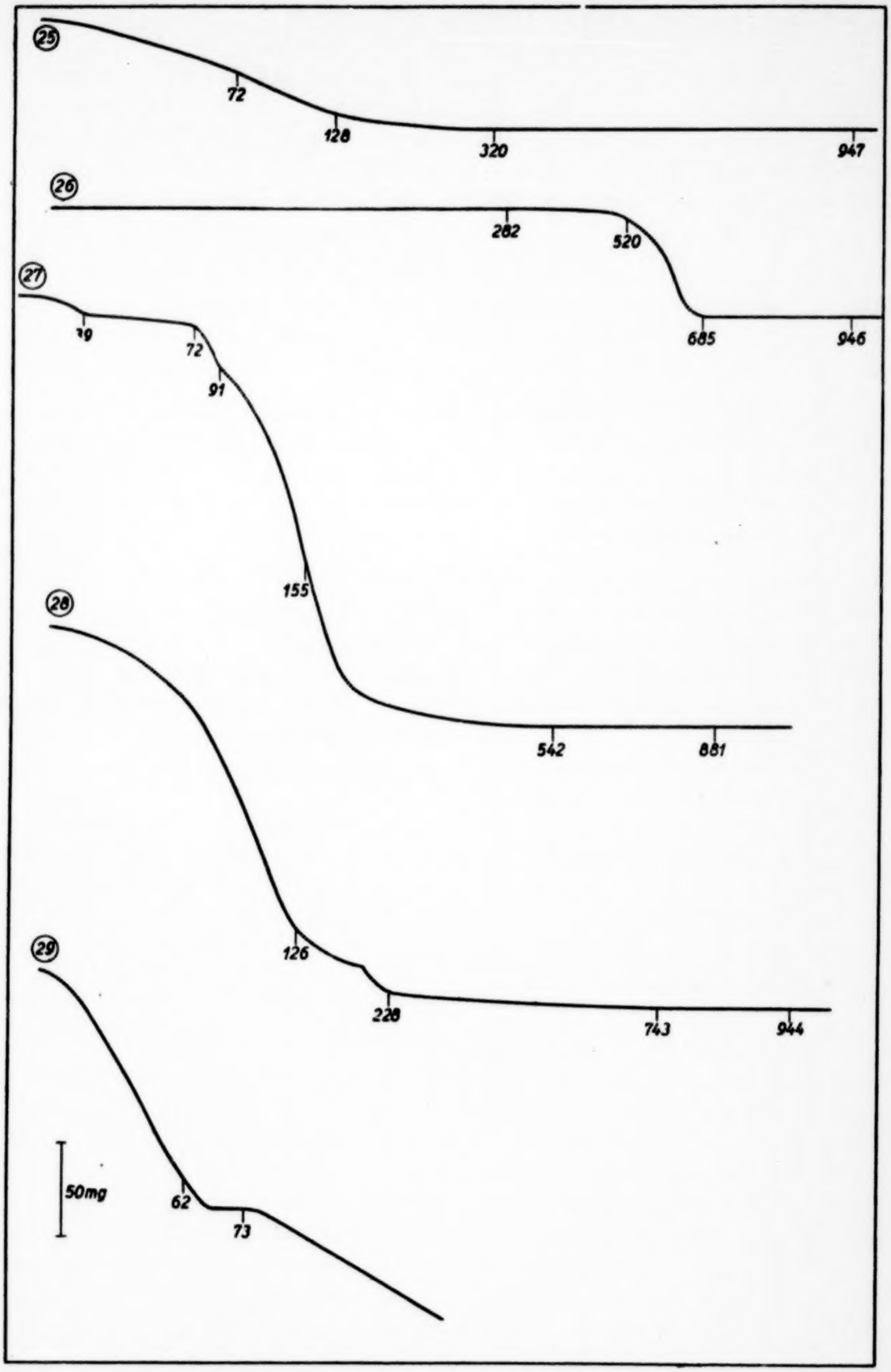
25. *Conclusion relative à la précipitation de l'hydroxyde.* Au cours des pages précédentes, nous avons étudié et comparé les principales méthodes servant à précipiter l'alumine, soit dans les sels d'aluminium purs, soit dans des mélanges de sels; nous avons laissé de côté les nombreuses variantes de la méthode au nitrite, de la méthode au thiosulfate et la précipitation par des bases autres que l'ammoniaque et la pyridine. En nous plaçant au point de vue immédiat de l'analyse automatique, nous avons classé les méthodes étudiées—qui sont les plus connues—sous le double aspect de la facilité de filtrage et de la température à laquelle on obtient le poids constant pour l'oxyde Al_2O_3, la précipitation étant, bien entendu, supposée quantitative (réaction négative de l'aluminon dans les liqueurs filtrées).

Il faut remarquer que le point à partir duquel on peut obtenir l'oxyde anhydre est d'autant plus bas que le produit adsorbé par l'alumine colloïdale est plus volatil. Lorsqu'il en est ainsi, on trouve une brisure indiquant l'apparition d'alumine hydratée et, même, comme dans le cas du carbonate d'hydrazinium, un palier intéressant.

Il serait souhaitable que la précipitation de l'alumine par le chlorure d'ammonium et l'ammoniaque fût bannie de l'enseignement pratique, puisqu'elle donne les plus mauvais résultats.

Dans le tableau récapitulatif suivant, nous avons affecté d'une croix les méthodes donnant un produit filtrant rapidement, mais accusant un poids constant à température élevée, et de deux croix, celles qui donnent une alumine facile à traiter et calcinable à basse température. Naturellement, si le chimiste continue à appliquer les vieilles méthodes, il devra chauffer cette alumine à une température telle, qu'elle ne puisse reprendre d'eau au cours du refroidissement et de la pesée sur une balance ordinaire. Avec nos dosages automatiques, un tel phénomène, rappelons-le, n'est pas à craindre, puisque le creuset ne sort pas du four.

Bibliographie p. 205.



Courbes de pyrolyse des dérivés de l'aluminium:
Fig. 25, Hydrargillite; Fig. 26, Diaspore; Fig. 27, Chlorure; Fig. 28, Phosphate; Fig. 29, Aluminofluorure de sodium

TABLEAU

No.	Précipitation par	Qualité	Température minimum
1	l'ammoniaque		1031°
2	l'ammoniac	++	475°
3	l'urée	+	672°
4	l'urée-succinate	+	611°
5	l'amidochlorure	+	676°
6	l'hexaméthylène tétramine	++	473°
7	la pyridine	++	478°
8	l'acétate d'ammonium	++	475°
9	le formiate d'ammonium	++	539°
10	le succinate d'ammonium	++	509°
11	le benzoate d'ammonium	++	607°
12	le salicylate de sodium	+	650°
13	le sulfure d'ammonium	++	414°
14	le carbonate d'ammonium	++	409°
15	le bicarbonate d'ammonium	++	514°
16	le carbonate d'hydrazinium	++	524°
17	le cyanate de potassium	++	510°
18	le nitrite d'ammonium	++	480°
19	le thiosulfate de sodium	+	675°
20	l'iodure-iodate de potassium	+	880°
21	l'hydrogénosulfite de sodium	++	412°
22	l'anhydride carbonique	+	945°
23	le brome	++	280°
24	le tannin	+	898°

26. *Pyrolyse de deux minéraux communs**. L'hydrargillite ou gibbsite étudiée possède bien la formule $Al_2O_3.3H_2O$; elle provient de Muzo (Colombie) et correspond au No. 138–14 de la collection du Muséum de Paris. Sa déshydratation assez régulière commence dès la température ordinaire, subit un ressaut vers 72° quand la moitié de l'eau s'est échappée. A 320°, la déshydratation est totale; le palier horizontal de l'oxyde commence alors (Fig. 25).

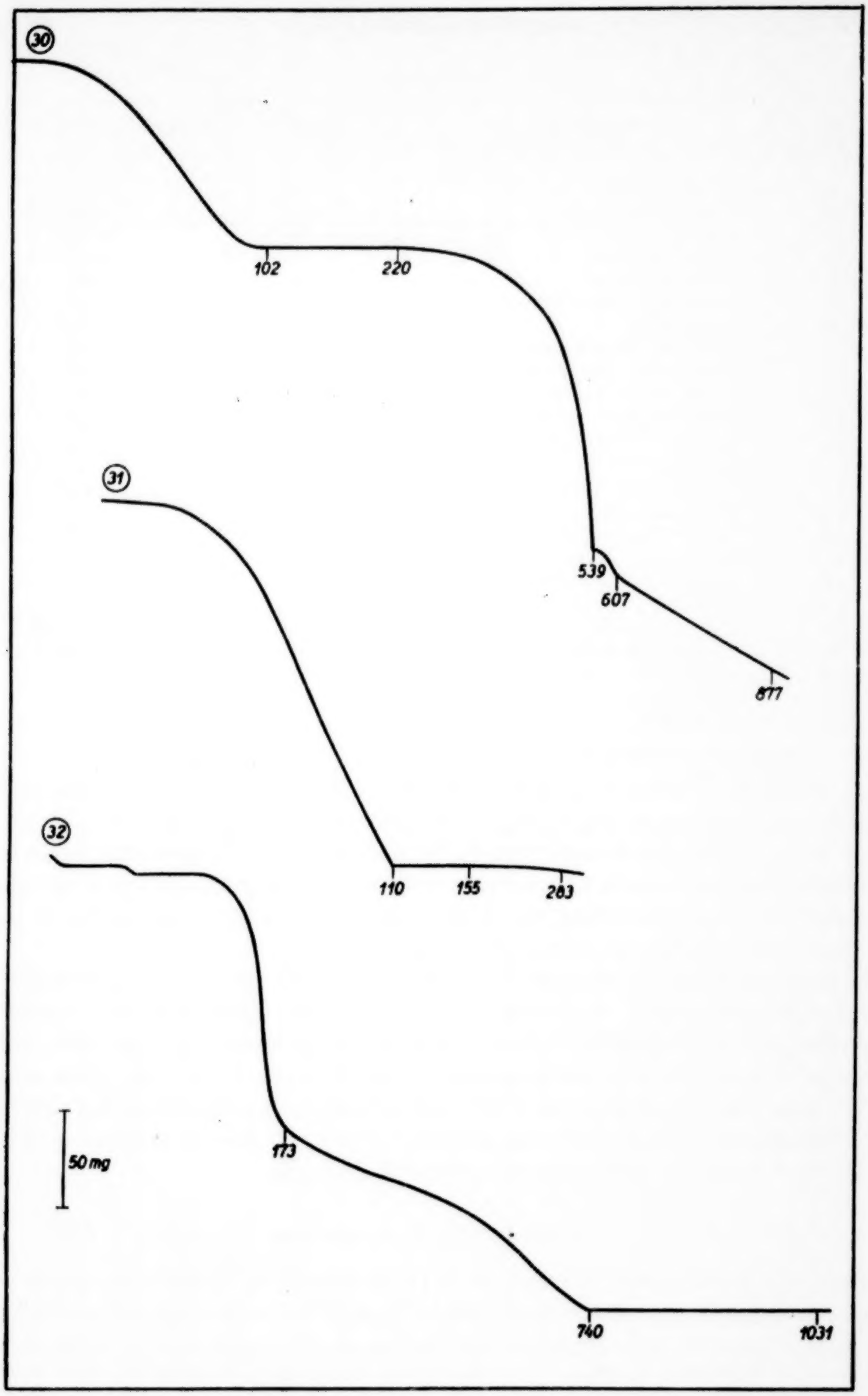
Le comportement du diaspore est tout différent. Ce minéral, en provenance de Chester (Massachusetts), rangé sous le No. 67–131 de la même collection, commence par subir une augmentation régulière de poids jusqu'à 282°. Il s'agit d'un phénomène petit dans ses effets, car le gain n'est que de 5 mg sur 366 mg; nous pensons qu'il s'agit d'une oxydation ou d'une carbonatation des impuretés ferrugineuses. La déshydratation se produit brusquement vers 520°; elle est achevée à 685°; le palier de l'oxyde est parfaitement horizontal (Fig. 26).

B. CHLORURE D'ALUMINIUM

Parmi les nombreuses variantes de la précipitation du chlorure en milieu organique, nous avons choisi celle de MINNING[26] qui utilise le mélange acétone-chlorure

---

* Nous remercions chaleureusement Mlle S. CAILLÈRE, sous-directrice du Laboratoire de Minéralogie du Muséum de Paris, qui a bien voulu mettre obligeamment ces deux minéraux à notre disposition.



Courbes de pyrolyse des complexes internes de l'aluminium avec:
Fig. 30, l'oxine; Fig. 31, la dibromo-oxine; Fig. 32, le cupferron

d'acétyle (4/1), ce dernier étant récemment rectifié et exempt de phosphore. Le gaz chlorhydrique nécessaire est chassé de sa solution aqueuse commerciale par l'acide sulfurique concentré. La courbe de pyrolyse (Fig. 27) indique d'abord la perte des liquides organiques de lavage retenus par les cristaux jusqu'à 39°. L'hexahydrate subit dès 72° une brusque décomposition; un ressaut vers 91° traduit, sans doute, la formation transitoire d'oxychlorure. L'oxyde d'aluminium pur est obtenu à partir de 542°. Nous ne conseillons pas de peser l'hexahydrate entre 39° et 70°, le palier correspondant étant légèrement décroissant.

C. PHOSPHATE D'ALUMINIUM

Nous avons suivi la technique de LUNDELL ET KNOWLES[27], c'est-à-dire la précipitation en milieu tamponné (p_H 5 à 5.4) par le phosphate disodique. La courbe tracée (Fig. 28) subit un changement de pente très net à 228°. Quoique le résidu obtenu à poids constant dès 743° satisfasse à la formule PO_4Al, il est probable que le précipité initial est un mélange contenant, sans doute un peu de phosphate acide $(PO_4H)_3Al_2$ qui produirait la singularité de la courbe entre 126° et 228°.

D. ALUMINOFLUORURE DE SODIUM

Dans un mémoire récent, TANANAEFF ET LELCHUCK[24] ont montré que la cryolithe n'avait pas la formule $[AlF_6]Na_3$ communément admise, mais plutôt 11 $FNa.4F_3Al$. Ce corps a été proposé pour le dosage gravimétrique de l'aluminium et les auteurs ci-dessus indiquent de le sécher à 125–130°. La courbe tracée (Fig. 30) montre le départ de l'alcool retenu par le lavage jusqu'à 66°; le palier horizontal correspondant au sel double rappelé plus haut ne s'étend que jusqu'à 82°; le fluorure d'aluminium commence alors à se dégager. En pesant après séchage à 125°, on risque d'avoir des nombres trop faibles; il faut maintenir le creuset filtrant entre 66 et 82°.

E. ALUMINATE DE LITHIUM

Le lecteur est prié de se reporter au 8ème article de cette série où il trouvera la courbe tracée[28].

F. OXINATE

L'hydroxy-8 quinoléate d'aluminium s'obtient d'après les recommandations de BERG[29]. La courbe tracée (Fig. 30) montre que le précipité conserve un poids constant de 102 à 220°. La température de 110° qui a été indiquée par divers auteurs est bonne mais trop restrictive. L'oxinate se prête aisément au dosage automatique de l'aluminium sur creuset de Gooch, comme l'a montré l'un de nous[30]. La destruction de la matière organique et du goudron qui en résulte ne s'achève pas avant 1000°.

Bibliographie p. 205.

G. DIBROMO-5.7 OXINATE

Si au lieu d'oxine, on prend son dérivé dibromé-5.7, en solution acétonique, en accord avec SANKO ET BURSSUK[31], dérivé que nous avons préparé suivant BERG ET KÜSTENMACHER[32], on constate que le palier horizontal du dibromo-oxinate d'aluminium est très court; il s'étend de 110° à 156°. Déjà à 190°, on observe une perte de poids atteignant 1/70. A notre avis, il est inutile de compliquer le dosage de l'aluminium par ce procédé; il vaut mieux garder la méthode à l'oxine, parfaitement mise au point, se prêtant à des séparations et des dosages annexes et dont le palier de poids constant est deux fois plus étendu (Fig. 31). Nous n'avons pas poursuivi la pyrolyse du dibromo-oxinate jusqu'à l'obtention d'oxyde, mais arrêté l'expérience à 283°, quand les vapeurs de brome commençaient à se dégager d'une manière sensible.

H. CUPFERRONATE

Enfin, nous terminerons cette longue étude des procédés gravimétriques de l'aluminium par l'examen du précipité bien connu, donné en milieu faiblement acide par le cupferron. Le mode opératoire suivi est celui de PINKUS ET MARTIN[33]. La courbe enregistrée montre qu'il est impossible d'obtenir un palier horizontal pour le complexe anhydre. La décomposition commence vers 52°, est très rapide entre 125 et 215°. La combustion du charbon s'effectue ensuite progressivement de 215 à 740°. Au-delà de cette température, nous réalisons le palier horizontal correspondant à l'oxyde d'aluminium (Fig. 32), la forme usuelle de dosage.

RÉSUMÉ

A l'aide de la thermobalance de CHEVENARD, les auteurs ont tracé la courbe de pyrolyse des précipités servant à la gravimétrie de l'aluminium: hydroxyde, chlorure, phosphate, aluminofluorure de sodium, oxinate, dibromooxinate, cupferronate. En particulier, ils ont étudié 24 variantes de la précipitation de l'alumine, avec tableau récapitulatif. Parmi ces variantes, ils en préconisent une nouvelle résultant de l'application de la méthode de TROMBE sur les précipitations fractionnées et utilisant un lent courant d'air chargé d'ammoniac. L'étude est complétée par la pyrolyse de deux minéraux: l'hydrargillite et le diaspore.

SUMMARY

With the help of the CHEVENARD thermobalance the pyrolysis curves have been traced of the precipitates used for the gravimetric determination of aluminium hydroxide, chloride, phosphate, sodium aluminofluoride, oxinate, dibromooxinate, cupferronate. In particular, 24 variants of the precipitation of aluminium have been studied and the results are tabulated. Among these various methods, there is recommended a new one arising from the application of TROMBE's method on the fractional precipitation and employing a slow air current containing ammonia. Finally two minerals were pyrolysed: hydrargillite and diaspore.

Bibliographie p. 205.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der Thermowage von **Chevenard** untersuchten die Verfasser die Pyrolysekurven der in der Aluminiumgravimetrie benutzten Niederschläge: Hydroxyd, Chlorid, Phosphat, Natriumaluminofluorid, Oxinat (8-Hydroxychinolat). Dibromoxinat, Cupferronat. Insbesondere untersuchten sie 24 Varianten der Aluminiumpräzipitation, von denen eine zusammenfassende Tabelle gegeben wird. Von diesen Varianten empfehlen sie eine neue, die auf der Anwendung der Methode von **Trombe** auf die fraktionnierte Präzipitation beruht, wobei ein mit Ammoniak geladener langsamer Luftstrom benutzt wird. Die Untersuchung wird durch die Pyrolyse der zwei Minerale Hydrargillit und Diaspor vervollständigt.

BIBLIOGRAPHIE

[1] C. R. Fresenius, *Introduction à l'analyse*, Tome I (1903) 242.
[2] W. Blum, *J. Am. Ch. Soc.*, 38 (1916) 1295.
[3] M. Berges, *Compt. rend.*, 225 (1947) 241.
[4] F. Trombe, *Compt. rend.*, 215 (1942) 539; 216 (1943) 888; 225 (1947) 1156.
[5] H. H. Willard, N. K. Tang, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 1190; *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 9 (1937) 357.
[6] B. Solaja, *Chem. Z.*, 49 (1925) 337.
[7] P. Ray, A. K. Chattopadhya, *Z. anorg. Chem.*, 169 (1928) 99.
[8] E. A. Ostroumoff, *Z. anal. Chem.*, 106 (1936) 170.
[9] O. Brunck, *Chem. Z.*, 28 (1904) 514.
[10] W. Funk, *Z. anal. Chem.*, 45 (1906) 181 et 489.
[11] I. M. Kolthoff, V. A. Stenger and B. Moskovitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934) 812.
[12] K. Young, Hsiao-Ching Lay, *C.A.*, 30 (1936) 695.
[13] Hillebrand and Lundell, *Applied inorganic analysis* (1927) p. 59.
[14] C. Meineke, *Angew. Chem.* (1888) 224.
[15] T. Kozu, *Bl. soc. Jap.*, 70 (1935) 356.
[16] A. Jilek, J. Lukas, *Coll. trav. chim. Tchécoslov.*, 2 (1930) 63, 113.
[17] R. Ripan, *Bul. soc. stiinte Cluj.*, 3 (1927) 311.
[18] E. Schirm, *Chem. Z.*, 33 (1909) 877; 35 (1911) 980.
[19] J. E. Clennell, *Metal Ind.*, 21 (1922) 273.
[20] A. Stock, *Ber.*, 33 (1900) 548.
[21] M. Barbier, *Bull. soc. chim.*, 4 (1910) 1027.
[22] R. Fricke, K. Meyring, *Z. anorg. Chem.*, 188 (1930) 127.
[23] W. Jakob, *Anz. Krakau Akad.*, Série A (1913) 56.
[24] I. V. Tananaeff, J. L. Lelchuk, *J. anal. Chem. Russ.*, 2 (1947) 93.
[25] W. R. Schoeller, H. W. Webb, *Analyst*, 54 (1929) 709.
[26] H. D. Minning, *Am. J. Sci.*, 40 (1915) 482.
[27] G. E. F. Lundell, H. B. Knowles, *Ind. Eng. Chem.*, 14 (1922) 1136.
[28] T. Duval, C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 92.
[29] R. Berg, *Das Oxin, Stuttgart* (1937) p. 93.
[30] C. Duval, *Compt. rend.*, 226 (1948) 1276.
[31] A. M. Sanko, A. J. Burssuk, *Chem. Zentr.*, 107, II (1936) 3928.
[32] R. Berg, H. Küstenmacher, *Z. anorg. Chem.*, 204 (1932) 215.
[33] A. Pinkus, F. Martin, *Chimie et Industrie*, 17 (1927) 182.

Reçu le 1er juillet 1948

GÉNÉRALISATION DE LA MÉTHODE D'ANALYSE DE THORPE ET APPLICATION AU DOSAGE DE L'ISOMÈRE γ DANS L'HEXACHLORCYCLOHEXANE TECHNIQUE

par

MARCEL WILLERMAIN

Laboratoires de recherches de la Société Solvay à Bruxelles (Belgique)

L'hexachlorcyclohexane est obtenu par chloration additive du benzène. Il a comme formule chimique $C_6H_6Cl_6$ et peut se présenter sous de nombreuses formes isomères. Cinq isomères ont été isolés jusqu'à présent. Ils ont été désignés par les lettres grecques α, β, γ, δ, ε. Le dernier vient d'être isolé récemment aux Etats-Unis.

A côté de l'hexachlorcyclohexane, le produit technique obtenu en usine contient également des produits chlorés de substitution (principalement heptachlorcyclohexane et octochlorcyclohexane) et une certaine quantité de produits divers résultant de la chloration des impuretés contenues dans le benzène utilisé.

Citons à titre indicatif une composition moyenne résultant de données publiées par METCALF[1] et par KAUER[2]

$C_6H_6Cl_6$ isomère	α	650–700	g/kg
,, ,,	β	50	,,
,, ,,	γ	100–120	,,
,, ,,	δ	60	,,
,, ,,	ε	30–40	,,
$C_6H_5Cl_7$		40	,,
$C_6H_4Cl_8$		6	,,

La composition de l'hexachlorcyclohexane technique varie selon les conditions imposées à la chloration, mais on remarque que la teneur en isomère α est toujours très élevée et la teneur en isomère β toujours assez faible. La teneur en isomère γ peut varier de 80 à 180 g/kg et même plus. Quant à la teneur en autres composants, elle varie également, mais la somme ne dépasse généralement pas 150 g/kg et descend souvent notablement plus bas.

L'hexachlorcyclohexane est un insecticide puissant. De nombreuses recherches effectuées au cours de ces dernières années ont montré que l'action insecticide est presque entièrement due à l'isomère γ, les isomères α et δ étant plusieurs

Bibliographie p. 221.

centaines de fois moins actifs que l'isomère γ, les isomères β et ε et les composés chlorosubstitués étant pratiquement inactifs.

Pour contrôler la qualité d'un hexachlorcyclohexane utilisé comme insecticide, il est donc indispensable de disposer d'une méthode de dosage de l'isomère γ, et cela d'autant plus que l'on tend actuellement à mettre en vente des mélanges enrichis en isomère γ et même de l'isomère γ pratiquement pur.

Cette question est extrêmement difficile à résoudre, à cause de la complexité de la composition de l'hexachlorcyclohexane technique. La première idée qui vient à l'esprit est d'effectuer un essai physiologique en déterminant la dose minimum à laquelle le produit provoque une mortalité déterminée pour un insecte donné. Cette méthode donne des résultats peu précis et qui varient selon l'insecte utilisé comme test.

On a cherché à appliquer la spectrographie aux rayons infra-rouges. Cette méthode théoriquement excellente se heurte à des difficultés dues à la présence de certains autres constituants du produit.

On peut doser l'isomère γ en passant au polarographe une solution alcoolique du produit, mais ici encore, certains autres constituants donnent des vagues qui peuvent empiéter sur la vague de l'isomère γ. Pour un produit d'un type donné, on parvient à surmonter cette difficulté en fixant d'une façon appropriée la composition de la solution, mais la méthode n'est alors applicable qu'au type de produit pour lequel elle a été établie. Elle donne des résultats aberrants pour certains produits d'un type différent.

Récemment LA CLAIR[3] a publié une méthode basée sur les différences de vitesse d'hydrolyse des divers isomères, mais des corrections doivent être appliquées, car la présence de certains produits, l'isomère ε, par exemple, semble conduire à des erreurs.

Nous avons mis au point une méthode physico-chimique basée sur la solubilité des divers constituants de l'hexachlorcyclohexane technique et qui est une application d'une méthode décrite par THORPE[4], méthode que nous avons d'ailleurs perfectionnée et généralisée.

A. THÉORIE DE LA MÉTHODE DE THORPE

Considérons, pour fixer les idées, un mélange formé par trois constituants 1, 2 et 3 et désignons par z_1, z_2, z_3 g/g les teneurs du mélange en chacun de ces constituants. On a évidemment

$$z_1 + z_2 + z_3 = 1$$

A un poids P g donné d'un solvant donné, on ajoute un poids x g du mélange, on porte à une température fixée et on agite un temps suffisant pour que l'équilibre soit établi. On prélève une partie du liquide clair et on détermine le poids y g du total des corps dissous rapporté à P g de solvant. Lorsque l'on donne à x diverses valeurs croissantes, on observe ce qui suit:

Bibliographie p. 221.

a. Tant que la solution n'est saturée en aucun des constituants, la substance se dissout en entier, s'il n'y a pas d'insoluble, et on a

$$y = (z_1 + z_2 + z_3)x$$

Si l'on trace un diagramme en portant x en abscisse et y en ordonnée, les divers points obtenus se placent sur une droite dont le coefficient angulaire est

$$M_1 = \frac{dy}{dx} = z_1 + z_2 + z_3 = 1 \tag{1}$$

b. A partir d'une certaine valeur de x, la solution sera saturée en un des constituants, par exemple le constituant 1. THORPE suppose que la solubilité S_1 de ce constituant rapportée à P g de solvant est constante, quelle que soit la quantité des constituants 2 et 3 en solution. Tant que la solution n'est pas saturée en un second constituant, les quantités de 2 et 3 ajoutées se dissolvent intégralement et on a

$$y = S_1 + (z_2 + z_3)x$$

Sur le diagramme, les points obtenus se placent donc sur une droite dont le coefficient angulaire est

$$M_2 = \frac{dy}{dx} = z_2 + z_3 \tag{2}$$

et qui passe par le point $y = S_1$ situé sur l'axe des y.

c. Lorsque x continue à augmenter, la saturation s'établit en un deuxième constituant, par exemple 2. A partir de ce moment, la teneur de la solution en constituant 2 est constante. Soit S_2 cette constante rapportée à P g de solvant. Le constituant 3 se dissout par contre en entier et on a

$$y = S_1 + S_2 + z_3x$$

Sur le diagramme, les points obtenus se placent donc sur une droite dont le coefficient angulaire est

$$M_3 = \frac{dy}{dx} = z_3 \tag{3}$$

et qui passe par le point $y = S_1 + S_2$ de l'axe des y, dont l'ordonnée est la somme des solubilités des constituants 1 et 2 en g pour P g de solvant.

d. Enfin, à partir du moment où x est suffisant pour assurer la saturation en constituants 1, 2, 3, la teneur du constituant 3 devient, elle aussi, constante et on a

$$y = S_1 + S_2 + S_3$$

Sur le diagramme, les points se placent sur une parallèle à l'axe des x de coefficient angulaire

$$M_4 = 0 \tag{4}$$

et passant par le point $y = S_1 + S_2 + S_3$ de l'axe des y dont l'ordonnée est la somme des solubilités des constituants 1, 2 et 3 rapportées à P g de solvant.

Bibliographie p. 221.

e. Supposons tracé un diagramme de ce genre (Fig. 1). Les points expérimentaux se placent sur les côtés d'un polygone OABCD dont les sommets A, B, C correspondent à l'apparition de la saturation respectivement pour les constituants 1, 1 + 2, 1 + 2 + 3. Les côtés de ce polygone sont des droites qui coupent l'axe des y en des points que l'on peut fixer à priori dès que l'on connaît les solubilités des constituants isolés. Il suffit donc de déterminer un seul point de chaque côté pour que le polygone puisse être tracé. Les relations (1), (2), (3) et (4) montrent que si, par l'origine, on mène des parallèles aux côtés OA, AB et BC et CD, ces droites découpent, sur une parallèle quelconque à l'axe des y, trois segments qui sont proportionnels aux teneurs z_1, z_2, z_3. Si l'abscisse x_0 de cette parallèle est, par exemple, égale à 100, les segments ab, bc, cd donnent directement les teneurs z_1, z_2, z_3 en pourcent du mélange.

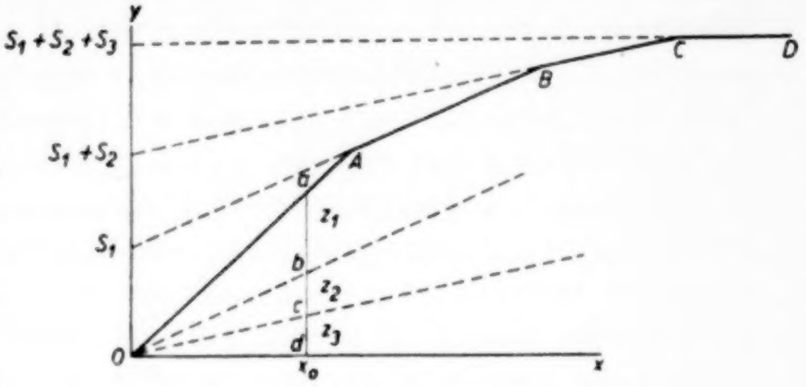


Fig. 1 Diagramme de dissolution

En chacun des sommets A, B, C apparaît la saturation en un constituant. L'ordre dans lequel ces saturations s'établissent dépend de la composition du mélange et de la solubilité des constituants. *Les saturations apparaissent dans l'ordre des valeurs décroissantes des rapports* $\frac{z}{S}$ *de la teneur de chaque constituant à sa solubilité*. En effet, désignons par x l'abscisse du point A. En ce point il y a exactement saturation en constituant 1. Donc $z_1x = S_1$. D'autre part, il n'y a pas saturation en constituant 2. Donc $z_2x < S_2$ et, par suite,

$$\frac{z_1}{S_1} > \frac{z_2}{S_2}$$

En raisonnant de même sur le point B on arrive à la série

$$\frac{z_1}{S_1} > \frac{z_2}{S_2} > \frac{z_3}{S_3}$$

La méthode est inapplicable si deux de ces rapports ont des valeurs voisines, un des côtés du polygone devenant très petit.

f. Il est facile de généraliser ce qui précède au cas de n constituants. Lorsqu'on attribue à x des valeurs croissantes, et qu'on trace un diagramme donnant y en fonction de x, les points obtenus se répartissent sur un polygone OABCDE . . . à n + 1 côtés rectilignes qui coupent l'axe des y en des points d'ordonnée $y = 0$, $y = S_1$, $y = S_1 + S_2$, $y = S_1 + S_2 + S_3$ . . . Si par l'origine on mène un faisceau

Bibliographie p. 221.

de parallèles aux côtés, ce faisceau découpe sur une parallèle à l'axe des y des segments proportionnels à $z_1, z_2, z_3, z_4 \ldots$

g. Revenons à la Fig. 1. Numérotons les côtés du polygone à partir du point o. Nous avons quatre côtés 1, 2, 3, 4. Supposons que nous n'ayons en vue que de déterminer la teneur en constituant 2, il n'est pas nécessaire de tracer le polygone en entier. Il suffit de déterminer les côtés 2 et 3. Les parallèles à ces côtés menées par l'origine déterminent sur une parallèle à l'axe des y un segment proportionnel à z_2.

Comme nous avons supposé qu'il n'y avait que trois constituants, les teneurs en z_1 et z_3 sont automatiquement données par le tracé, mais tel n'est plus le cas lorsqu'il y en a un plus grand nombre. Supposons qu'il y en ait n et que seule, la teneur en constituant p nous intéresse. Pour la fixer, il suffit de déterminer la position des côtés p et p + 1, puis de mener par l'origine des parallèles à ces côtés. Elles découpent sur une parallèle à l'axe des y un segment proportionnel à z_p. Il est facile de voir que ce tracé donne également la valeur des sommes $z_1 + z_2 + \ldots + z_{p-1}$ et $z_{p+2} + \ldots z_n$.

On voit aussi qu'il n'est pas nécessaire de poursuivre les déterminations jusqu'à obtention d'une parallèle à l'axe des x, ce qui est souvent difficile à cause de la grande quantité de produits ne se dissolvant pas.

B. PERFECTIONNEMENT DE LA MÉTHODE DE THORPE

Considérons le constituant p. THORPE a admis en première approximation que la solubilité Sp est indépendante de la teneur de la solution en autres constituants. Tel n'est cependant pas le cas en pratique. Lorsqu'on trace un diagramme en portant en abscisse la quantité de constituant supplémentaire en solution et en ordonnée le poids de constituant p dissous, les points se répartissent théoriquement sur une courbe, mais l'expérience montre que dans la plupart des cas cette courbe s'écarte peu d'une ligne droite. Nous admettrons donc en deuxième approximation que la quantité de constituant p dissous à saturation varie linéairement en fonction de la teneur en chacun des autres constituants. Cela étant, supposons pour fixer les idées qu'il y ait trois constituants 1, 2, 3 et opérons comme nous l'avons indiqué en A.

a. Tant que la solution n'est saturée en aucun des constituants, les points se distribuent sur une droite issue de l'origine et de coefficient angulaire

$$M_1 = z_1 + z_2 + z_3 = 1 \tag{5}$$

b. A partir d'une certaine valeur de x, la solution est saturée en constituant 1. La quantité de ce constituant en solution est égale à sa solubilité S_1 à l'état pur plus une quantité proportionnelle à la teneur en constituant 2 et à la teneur en constituant 3 de la solution.

Donc

$$y = (S_1 + k'_2 z_2 x + k'_3 z_3 x) + z_2 x + z_3 x$$

Bibliographie p. 221.

où, suivant les cas, k'_2 et k'_3 peuvent être positifs ou négatifs. Les points se répartissent donc sur une droite coupant l'axe des y au point $y = S_1$ et dont le coefficient angulaire est

$$M_2 = (1 + k'_2)z_2 + (1 + k'_3)z_3 \tag{6}$$

c. Lorsque x augmente encore, la saturation s'établit en constituant 2. A partir de ce moment, la quantité de constituants 1 et 2 dissoute est égale à la double solubilité $S_{1,2}$ de ces constituants en l'absence de constituant 3, plus une quantité proportionnelle à la quantité de constituant 3 en solution. Bien entendu $S_{1,2}$ n'est pas égal à la somme $S_1 + S_2$ des solubilités des constituants purs. Donc

$$y = (S_{1,2} + k''_3 z_3 x) + z_3 x$$

où, suivant les cas, k''_3 peut être positif ou négatif.

Les points se répartissent sur une droite qui coupe l'axe des y au point $y = S_{1,2}$ et dont le coefficient angulaire est

$$M_3 = (1 + k''_3)z_3 \tag{7}$$

d. Lorsque x continue à augmenter la saturation finit par s'établir en constituant 3. Les points se répartissent alors sur une parallèle à l'axe des x coupant l'axe des y au point $y = S_{1,2,3}$ solubilité triple des constituants 1, 2 et 3 qui n'est pas égale à $S_1 + S_2 + S_3$. Le coefficient angulaire de cette droite est

$$M_4 = 0 \tag{8}$$

e. Supposons tracé un diagramme de ce genre. Il aura encore l'allure de la Fig. 1. Les points se répartissent sur les côtés rectilignes d'un polygone OABCD dont les côtés coupent l'axe des y aux points $y = 0$, $y = S_1$, $y = S_{1,2}$, $y = S_{1,2,3}$ et qui peuvent être tracés dès qu'on a déterminé la position d'un seul point de chaque côté.

Si par l'origine on mène des parallèles aux côtés du polygone, ces droites découpent sur une parallèle quelconque à l'axe des y des segments tels que l'on a (Fig. 1)

$$M_1 = \frac{ad}{ad} = 1, \quad M_2 = \frac{bd}{ad}, \quad M_3 = \frac{cd}{ad}$$

D'autre part, on peut déterminer expérimentalement et une fois pour toutes la valeur de k'_2, k'_3, k''_3. Les coefficients des relations (5), (6) et (7) sont donc connus et on dispose d'un système d'équations du premier degré

$$\begin{cases} z_1 + z_2 + z_3 = 1 \\ (1 + k'_2)z_2 + (1 + k'_3)z_3 = M_2 \\ (1 + k''_3)z_3 = M_3 \end{cases} \tag{9}$$

Bibliographie p. 221.

dont la résolution donne

$$\left\{\begin{aligned} z_3 &= \frac{M_3}{1 + k''_3} \\ z_2 &= \frac{1}{1 + k'_2}\left(M_2 - \frac{1 + k'_3}{1 + k''_3} M_3\right) \\ z_1 &= 1 - z_2 - z_3 \end{aligned}\right. \qquad (10)$$

L'ordre dans lequel s'établissent les saturations aux divers sommets du polygone dépend, ici encore, de la composition du mélange et de la solubilité de ses constituants. Il est facile de vérifier que les saturations s'établissent dans l'ordre des valeurs décroissantes des rapports

$$\frac{z_1 - k'_2 z_2 - k'_3 z_3}{S_1} > \frac{z_1 + z_2 - k''_3 z_3}{S_{1,2}} > \frac{z_1 + z_2 + z_3}{S_{1,2,3}}$$

Lorsque les coefficients k ont des valeurs faibles, l'ordre est celui des valeurs décroissantes des rapports

$$\frac{z_1}{S_1} > \frac{z_2}{S_2} > \frac{z_3}{S_3}$$

f. Il est facile de généraliser ce qui précède au cas de n constituants. Les points se répartissent sur les côtés d'un polygone OABCDE . . . à $n + 1$ côtés rectilignes qui coupent l'axe des y en des points d'ordonnée $y = 0$, $y = S_1$, $y = S_{1,2}$, $y = S_{1,2,3}$ . . . et dont les coefficients angulaires sont des fonctions linéaires des teneurs z_1, $z_2 \ldots z_n$ des constituants. Dans ces fonctions interviennent $\frac{n(n-1)}{2}$ coefficients k dont on peut déterminer expérimentalement et une fois pour toutes les valeurs. D'autre part, si on mène par l'origine un faisceau de parallèles aux côtés du polygone, ces droites découpent sur une parallèle à l'axe des y des segments qui permettent de calculer les coefficients angulaires des côtés. On dispose donc de n équations linéaires à n inconnues qui permettent de calculer les teneurs $z_1, z_2 \ldots z_n$.

g. Considérons un mélange de n constituants et supposons que seule la teneur z_3 du troisième constituant nous intéresse. Avec la méthode de THORPE, il n'est pas nécessaire de tracer le polygone en entier. Il suffit de déterminer le 3e et le 4e côté. Il n'en est plus de même avec notre méthode car les coefficients angulaires des 3e et 4e côtés sont fonction des teneurs en autres constituants

$$M_3 = (1 + k''_3)z_3 + (1 + k''_4)z_4 + \ldots + (1 + k''_n)z_n$$
$$M_4 = (1 + k'''_4)z_4 + (1 + k'''_5)z_5 + \ldots + (1 + k'''_n)z_n$$

Cependant, si pour un cas particulier on a

$$k''_4 = k''_5 = \ldots = k''_n \quad \text{et} \quad k'''_4 = k'''_5 = \ldots = k'''_n$$

Bibliographie p. 221.

les relations précédentes deviennent

$$M_3 = (1 + k_3'')z_3 + (1 + k_4'')(z_4 + \ldots + z_n)$$
$$M_4 = (1 + k_4''')(z_4 + \ldots + z_n)$$

et permettent alors de calculer

$$z_3 \text{ et la somme } z_4 + \ldots + z_n$$

D'autre part la relation

$$z_1 + z_2 + \ldots + z_n = 1$$

permet de calculer $z_1 + z_2$. Le mélange se comporte comme un mélange à trois constituants. Ce cas est évidemment exceptionnel, mais dans le cas général, on peut déterminer approximativement la teneur en z_3 en prenant pour k_4'' et k_4''' des valeurs moyennes convenablement choisies. La valeur obtenue sera très approchée si les coefficients k'' et k''' ne sont pas très différents pour les divers constituants ou si la composition du mélange est telle que les rapports $\frac{z_5}{z_4} \ldots \frac{z_n}{z_4}$ ne varient que dans des limites assez étroites.

C. APPLICATION DE LA MÉTHODE AU DOSAGE DE L'ISOMÈRE γ DANS L'HEXACHLORCYCLOHEXANE TECHNIQUE

Le solvant choisi pour exécuter les essais doit répondre à certaines conditions. Il faut d'abord que les rapports $\frac{z}{S}$ n'aient pas de valeurs voisines. Il faut ensuite que la solubilité des divers constituants ne soit pas exagérée afin que les côtés du polygone s'écartent peu de lignes droites. Notre choix s'est porté sur l'alcool méthylique CH_3OH. Nous avons fixé à 20° C la température à laquelle nous opérons.

L'ordre dans lequel apparaissent les saturations des divers constituants dépend des rapports $\frac{z}{S}$ pour chacun d'eux. Il dépend donc de la composition du mélange analysé. Nous supposons qu'il s'agit ici d'hexachlorcyclohexane technique de composition moyenne. Le tableau suivant donne les valeurs de z, de S et de $\frac{z}{S}$.

Les solubilités des dérivés chlorosubstitués existant dans l'hexachlorcyclohexane ne sont pas connues, mais nos observations nous ont montré qu'ils paraissent au moins aussi solubles que l'isomère δ. Dans ces conditions, pour la composition indiquée au tableau, la solution commence par être saturée en isomère α, auquel viennent se joindre ensuite et successivement les isomères β, γ, ε, δ et enfin les dérivés chlorosubstitués. Pour la plupart des hexachlorcyclohexanes que nous avons analysés, la teneur en isomère ε était très inférieure à 0.04. Dans ces conditions, la saturation en isomère δ peut apparaître avant la saturation en isomère ε. A part cette interversion possible, la composition des hexachlorcyclohexanes techniques usuels ne varie pas au point de modifier l'ordre ci-dessus.

TABLEAU I

CALCUL DES RAPPORTS $\frac{z}{S}$ POUR LES HEXACHLORCYCLOHEXANES TECHNIQUES

	Teneur moyenne z,g/g	Solubilité dans CH_3OH à 20° C S,g/g	Rapport $\frac{z}{S}$
$C_6H_6Cl_6$ α	0.65–0.70	0.0195	33–36
$C_6H_6Cl_6$ β	0.05	0.0063	7.9
$C_6H_6Cl_6$ γ	0.10–0.20	0.078	1.3–2.6
$C_6H_6Cl_6$ δ	0.06	env. 0.32	env. 0.2
$C_6H_6Cl_6$ ε	< 0.04	0.037	< 1.1
$C_6H_5Cl_7$	0.04	—	—
$C_6H_4Cl_8$	0.006	—	—

Nous avons convenu de doser:

— la somme des isomères α et β

— l'isomère γ séparément

— la somme des isomères δ et ε et des dérivés chlorosubstitués, somme que nous désignerons par ξ dans la suite.

L'analyse s'effectue donc comme s'il n'y avait que trois constituants et les formules (9) et (10) sont applicables, en supposant justifiées les hypothèses simplificatrices indiquées en B paragraphe g. Dans ces conditions, l'indice 1 est attribué à la somme $\alpha + \beta$ et les indices 2 et 3 respectivement à l'isomère γ et à la fraction ξ. D'autre part, pour le tracé des côtés du polygone, la solubilité désignée par S_1 correspond en réalité à la solubilité double $\alpha + \beta$ et la solubilité $S_{1,2}$ à la solubilité triple $\alpha + \beta + \gamma$.

Conformément à la théorie, les opérations peuvent se réduire à dissoudre dans le CH_3OH à 20° C deux prises d'échantillon de façon à obtenir, pour la première une solution saturée en α et β dont le point figuratif est sur le 2e côté, et pour la seconde une solution saturée en α, β et γ dont le point figuratif est situé sur le 3e côté. On détermine alors le poids total de corps dissous dans chaque cas. A cet effet, il suffit de peser les résidus restant après évaporation de l'alcool. Toutefois, afin de disposer d'un contrôle, il est prudent de déterminer deux points différents pour chacun des côtés. Aux erreurs de dosage près, les deux points du deuxième côté doivent être en ligne droite avec le point $y = S_1$ de l'axe des y et les deux points du troisième côté avec le point $y = S_{1,2}$ de l'axe des y. S'il n'en est pas ainsi, on est averti que la composition de l'hexachlorcyclohexane analysé s'écarte de la composition moyenne supposée au point de troubler l'analyse, auquel cas il faut procéder à un examen plus approfondi qui montrera quel est l'ordre d'apparition des saturations.

Pour pouvoir tracer les côtés du polygone, il nous faut connaître les valeurs de S_1 et $S_{1,2}$. Nos déterminations ont donné

Saturation en isomères α et β $S_1 = 0.0263$ g/g CH_3OH à 20° C
Saturation en isomères α, β et γ $S_{1,2} = 0.111$ g/g CH_3OH à 20° C

Pour pouvoir calculer les teneurs z_1, z_2, z_3 par les formules (10), il est nécessaire de connaître la valeur des constantes k'_2, k'_3, k''_3. Dans notre cas

k'_2 est la variation de la double solubilité S_1 des isomères α et β due à la présence d'isomère γ

k'_3 est la variation de la double solubilité S_1 des isomères α et β due à la présence de la fraction ξ

k''_3 est la variation de la triple solubilité $S_{1,2}$ des isomères α, β et γ due à la présence de la fraction ξ.

Faute de disposer d'isomère ε pur et de dérivés chlorosubstitués purs, nous avons admis que nous pouvions étendre à la totalité des constituants de la fraction ξ les valeurs de k'_3 et k''_3 trouvées pour l'isomère δ pur. Cette assimilation est justifiée par le fait que dans presque tous les hexachlorcyclohexanes techniques que nous avons examinés, l'isomère δ est le constituant principal de la fraction ξ.

Des essais de solubilité nous ont donné pour les constantes k les valeurs indiquées au Tableau II suivant.

TABLEAU II

VALEUR DES CONSTANTES K

	Isomères ajoutés g/g CH_3OH	Variation de S en g/g CH_3OH	Valeur des k
S_1	γ 0.035 γ 0.070	+ 0.0011 + 0.0028	+ 0.03 + 0.04 } moyenne $k'_2 = 0.035$
	δ 0.025 δ 0.050	+ 0.0008 + 0.0010	+ 0.03 + 0.02 } moyenne $k'_3 = 0.025$
$S_{1,2}$	δ 0.15 δ 0.30	+ 0.016 + 0.0345	+ 0.105 + 0.115 } moyenne $k''_3 = 0.110$

En introduisant les valeurs des k dans les relations (10) on obtient les formules suivantes permettant de calculer z_1, z_2 et z_3

$$\boxed{\begin{array}{lll} \text{Fraction } \xi \text{ . . . .} & z_3 = 0.90\, M_3 & \\ \text{Teneur en isomère } \gamma \text{ . . . . .} & z_2 = 0.966\, M_2 - 0.89\, M_3 & \\ \text{Teneur en isomères } \alpha + \beta \text{ . .} & z_1 = 1 - z_2 - z_3 & \end{array}} \qquad (11)$$

Bibliographie p. 221.

où M_2 et M_3 sont les coefficients angulaires des deux côtés du polygone et sont déterminés par lecture du diagramme. Les résultats sont obtenus en g/g de produit analysé. Il faut les multiplier par 1000 pour les obtenir en g par kg. Le manuel opératoire détaillé est décrit plus loin.

D. DOSAGES DE VÉRIFICATION

a. Opérant sur un hexachlorcyclohexane technique, nous avons commencé par vérifier que les côtés du polygone peuvent être assimilés à des droites. A cet effet nous avons effectué une série de déterminations en faisant varier les quantités de produit mises en œuvre, et déterminé dans chaque cas les valeurs de M_2 et M_3.

Détermination de M_2

Poids de produit g/g CH_3OH . . .	0.20	0.25	0.38	0.40	0.56
Valeur de M_2 correspondante . . .	0.321	0.320	0.316	0.318	0.313
Valeur moyenne de M_2			0.318		
Ecart maximum avec la moyenne .			± 0.004		

Détermination de M_3

Poids de produit g/g CH_3OH . . .	0.80	1.04	1.04	1.20	1.26
Valeur de M_3 correspondante . . .	0.196	0.198	0.200	0.198	0.196
Valeur moyenne de M_3			0.198		
Ecart maximum avec la moyenne .			± 0.002		

Utilisant les valeurs moyennes de M_2 et M_3, on obtient pour la teneur en isomère γ la valeur

$$z_2 = 0.131 \text{ g/g}$$

Si, au lieu de la valeur moyenne, on prend pour M_2 et M_3 deux des valeurs obtenues par les essais, la valeur de z_2 peut s'écarter de la valeur moyenne de ± 0.006 g/g.

On voit par les chiffres qui précèdent que les côtés du polygone peuvent être assimilés à des droites et que la détermination d'un seul point sur chaque côté donne pour M_2 et M_3 une approximation suffisante. On voit aussi que les écarts possibles sur z_2 sont plus grands que ceux observés pour M_2 et M_3, ce qui provient de ce que z_2 est donné par une différence de deux termes. L'écart maximum observé pour le produit analysé ci-dessus est de ± 6 g/kg de produit.

b. Supposons-nous donné un hexachlorcyclohexane technique dont nous déterminons les teneurs z_1, z_2, z_3 en $(\alpha + \beta)$, γ et ξ. Ajoutons-lui un poids connu d'isomère γ par kg de produit, puis faisons l'analyse du mélange. Nous obtenons trois nouvelles valeurs z'_1, z'_2, z'_3 qui nous permettent de calculer les teneurs z_1, z_2, z_3 du produit initial.

Si la constante k'_2 que nous avons choisie tient correctement compte de l'in-

Bibliographie p. 221.

fluence de la teneur en isomère γ nous devrons retrouver les valeurs obtenues lors de l'analyse du produit initial. De même, si nous ajoutons au produit initial une quantité connue d'isomère δ, et si nous analysons le mélange, nous obtenons trois nouvelles valeurs z'_1, z'_2, z'_3 qui nous permettent également de calculer les teneurs z_1, z_2, z_3 du produit initial. Si, cette fois, les constantes k'_3 et k''_3 que nous avons choisies tiennent correctement compte de l'influence de la teneur en isomère δ, nous devons retrouver les valeurs obtenues lors de l'analyse du produit initial. Nous avons ainsi une vérification indirecte de la valeur attribuée aux constantes k.

Nous avons fait cette vérification sur divers échantillons d'hexachlorcyclohexanes commerciaux.

TABLEAU III

DOSAGES DE VÉRIFICATION APRÈS ADDITION D'ISOMÈRES

Provenance du produit	Composition initiale g/kg			Isomère ajouté g/kg de produit initial	Composition initiale calculée d'après z'_1, z'_2, z'_3		
	$\alpha + \beta$	γ	ξ		$\alpha + \beta$	γ	ξ
Etats-Unis	690	132	178	120 g isomère γ	689	132	179
France	805	113	82		798	119	83
Pays-Bas	776	139	85		774	144	82
Produit de laboratoire	768	152	80		765	153	82
Angleterre	722	126	152	100 g isomère γ	729	121	150
France	805	113	82		803	114	83
Pays-Bas	776	139	85		776	137	87

On voit que les concordances sont satisfaisantes.

c. Enfin, nous avons fait des vérifications en soumettant à l'analyses des mélanges constitués en partant d'isomères α, β, γ et δ purs. A certains de ces mélanges, nous avons ajouté des dérivés chlorosubstitués que nous avons préparé spécialement. Ces dérivés se forment en cours de fabrication par la chloration de l'hexachlorcyclohexane en solution. Etant donné que dans tous les produits techniques, la teneur en isomère α dépasse de beaucoup les teneurs en autres isomères, nous avons, dans un but de simplification, supposé que la majorité des dérivés chlorosubstitués était due à la chloration de l'isomère α. Pour les obtenir, nous avons donc dissous de l'isomère α dans du tétrachlorure de carbone et soumis la solution à la chloration photochimique. Après quelques heures de réaction, le tétrachlorure de carbone a été éliminé par entraînement à la vapeur d'eau. Les dérivés chlorosubstitués ont été extraits du résidu par dissolution dans l'éther de pétrole, solvant dans lequel ils sont très solubles, tandisque la solubilité de l'isomère α est très faible. Après évaporation du solvant, nous avons obtenu les dérivés chlorosubstitués à l'état de pureté suffisante.

Bibliographie p. 221.

Les résultats des dosages que nous avons effectués sont donnés au Tableau IV. On voit que la concordance est satisfaisante, les écarts entre les teneurs réelles en isomère γ et les teneurs trouvées par analyse étant inférieurs à ± 6 g/kg.

TABLEAU IV

ANALYSE DE MÉLANGES DE COMPOSITIONS CONNUES

Constituants	Teneurs réelles		Teneurs trouvées
	g/Kg		
Isomère α . . .	700	800	798
,, β . . .	100		
,, γ . . .	100		102
,, δ . . .	100		100
Isomère α . . .	650	750	747
,, β . . .	100		
,, γ . . .	150		152
,, δ . . .	100		101
Isomère α . . .	600	700	695
,, β . . .	100		
,, γ	180		184
,, δ . . .	120		121
Isomère α . . .	600	700	699
,, β . . .	100		
,, γ . . .	200		201
,, δ . . .	100		100
Isomère α . . .	600	700	693
,, β . . .	100		
,, γ . . .	150		156
,, δ . . .	100	150	151
Chlorosubstitués	50		
Isomère α . . .	600	700	700
,, β . . .	100		
,, γ . . .	100		99
,, δ . . .	100	200	201
Chlorosubstitués	100		

E. EXÉCUTION DES DOSAGES

a. Produit nécessaire

CH_3OH pour analyse, de poids spécifique à 20° C compris entre 0.789 et 0.792 kg/l.

b. Matériel recommandé

Pour la préparation des solutions saturées, nous avons utilisé des ballons cylindro-sphériques de 50 ml , du modèle représenté à la Fig. 2.

Bibliographie p. 221.

La température des solutions est réglée en immergeant ces ballons dans l'eau d'un thermostat maintenu à 20° C sur un agitateur animé d'un mouvement alternatif d'une amplitude totale de 60 mm (120 oscillations/minute).

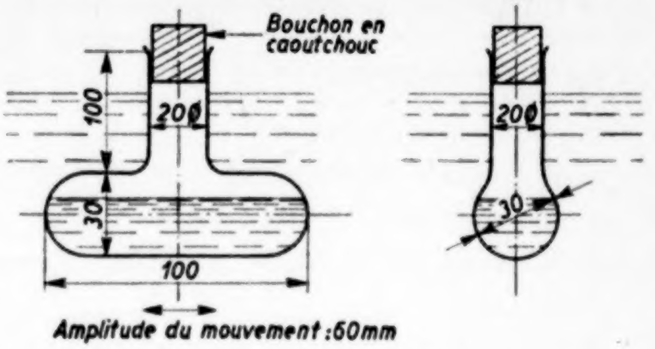


Fig. 2 Ballon cylindro-sphérique

c. Préparation de l'échantillon

Il est favorable de disposer d'un échantillon bien moyen d'au moins 50 g.

Lorsque cet échantillon est à l'état de poudre fine parfaitement mobile, il ne doit pas subir de traitement préalable. S'il contient des nodules secs, les réduire en poudre et juger d'après la mobilité de celle-ci, si le produit est sec ou non. Dans cette dernière éventualité, étaler l'échantillon sur un grand verre de montre et porter à l'étuve maintenue à 60° C, pendant 16 h. Après ce temps, introduire dans un poudrier muni d'un bouchon.

d. Mode opératoire

Tarer 4 ballons cylindro-sphériques de 50 ml propres et secs marqués respectivement *a*, *b*, *c* et *d*.

Peser, au mg près, dans chacun d'eux les prises suivantes d'échantillon en g

a: 2.0 à 2.5 b: 3.0 à 3.5 c: 10 à 10.5 d: 11.5 à 12

Introduire ensuite et peser dans chaque ballon environ 10.00 g de CH_3OH. Boucher immédiatement au moyen de bouchons en caoutchouc. Fixer chacun des ballons sur le système d'agitation dans le thermostat. Le corps de chaque ballon doit être entièrement immergé dans l'eau et disposé dans le sens du mouvement de va-et-vient de l'agitateur. La température de l'eau doit être réglée entre 19.8 et 20.2° C.

Après 18 h d'agitation retirer les ballons et les essuyer soigneusement.

Filtrer rapidement le contenu du ballon *a* sur un filtre plissé, recueillir le filtrat dans un erlenmeyer sec de 100 ml, taré à 0.2 mg près, marqué *a* et boucher cet erlenmeyer en attendant de le peser. Recueillir de même dans des erlenmeyers de 100 ml tarés *b*, *c* et *d*, les liquides filtrés provenant des ballons correspondants *b*, *c* et *d* et boucher les erlenmeyers.

Durant ces opérations, veiller à éviter les pertes de CH_3OH par évaporation.

Peser ensuite chaque erlenmeyer (sans bouchon) à 0.2 mg près, pour déterminer le poids des prélèvements effectués.

Pour déterminer les poids de produit dissous, porter les erlenmeyers sur un bain-marie bouillant et évaporer, en agitant fréquemment les récipients, la majeure partie du CH_3OH. Prendre garde aux pertes par soubresauts: ceux-ci sont le plus à craindre vers la fin de l'évaporation. Achever l'évaporation du CH_3OH

Bibliographie p. 221.

par un séjour à l'étuve à env. 70° C pendant 5 h. Retirer ensuite les erlenmeyers et les repeser après refroidissement.

e. Calcul des résultats

Soit pour la solution a:

π_1, g, le poids d'échantillon d'hexachlorcyclohexane prélevé

P_1, g, le poids de CH_3OH mis en œuvre

p_1, g, le poids de solution saturée prélevée pour la détermination de produit dissous

p'_1, g, le poids de produit restant après évaporation de CH_3OH

$p_1 - p'_1$, g, le poids de CH_3OH évaporé.

Les mêmes lettres affectées cette fois des indices 2, 3 ou 4 se rapportent aux solutions b, c ou d.

Valeur de M_2

D'après solution *a* $$A = \frac{P_1}{\pi_1}\left(\frac{p'_1}{p_1 - p'_1} - 0.0263\right)$$

„ „ *b* $$B = \frac{P_2}{\pi_2}\left(\frac{p'_2}{p_2 - p'_2} - 0.0263\right)$$

$$\text{Moyenne } M_2 = \frac{A + B}{2}$$

Valeur de M_3

D'après solution *c* $$C = \frac{P_3}{\pi_3}\left(\frac{p'_3}{p_3 - p'_3} - 0.111\right)$$

„ „ *d* $$D = \frac{P_4}{\pi_4}\left(\frac{p'_4}{p_4 - p'_4} - 0.111\right)$$

$$\text{Moyenne } M_3 = \frac{C + D}{2}$$

Composition, en g/kg de produit

Isomères ($\delta + \varepsilon$) et chlorosubstitués:	900 M_3
Isomère γ:	966 M_2–890 M_3
Isomère ($\alpha + \beta$):	par différence.

f. Vérifications

Si les saturations prévues ont été réalisées, on doit avoir:

$$| A - B | < 0.012$$
$$| C - D | < 0.010$$

Bibliographie p. 221.

RÉSUMÉ

Nous présentons une généralisation de la méthode de **Thorpe** pour l'analyse de mélanges complexes et en donnons une application au dosage de l'isomère γ dans l'hexachlorcyclohexane technique. Cette méthode a l'avantage de ne pas exiger d'appareillage coûteux.

Des prélèvements du produit à examiner sont traités par CH_3OH à 20° C de façon à obtenir, d'une part, une solution saturée en isomères $(\alpha + \beta)$ et, d'autre part, une solution saturée en isomères $(\alpha + \beta + \gamma)$. Ayant déterminé les teneurs en produit dissous de ces solutions, les solubilités dans le CH_3OH permettent de calculer la teneur en isomères $(\alpha + \beta)$ et la teneur en isomère γ.

SUMMARY

The author presents a generalization of **Thorpe**'s method for the analysis of complex mixtures and describes an application of it to the determination of the γ-isomer in technical hexachlorcyclohexane. This method has the advantage of not requiring expensive apparatus.

Portions of the materials under examination are treated with CH_3OH at 20° C in such a way as to obtain, on the one hand, a solution saturated with regard to the $(\alpha + \beta)$ isomers and, on the other hand, a solution saturated with regard to the $(\alpha + \beta + \gamma)$ isomers. Having determined the amounts of the products dissolved in these solutions, the solubilities in CH_3OH enable the contents of the $(\alpha + \beta)$ and the γ-isomers to be calculated.

ZUSAMMENFASSUNG

Wir verallgemeinern die Methode von **Thorpe** zur Analyse komplexer Gemische und geben eine Anwendung davon bei der Bestimmung des γ-Isomers in technischem Hexachlorcyklohexan. Diese Methode hat den Vorteil, keine kostspielige Apparatur zu erfordern.

Die Proben des zu untersuchenden Produkts werden bei 20° so mit CH_3OH behandelt, sodass man einerseits eine Lösung erhält, die an den α- und β-Isomeren gesättigt ist, andererseits eine Lösung, die an den α-, β und γ-Isomeren gesättigt ist. Nachdem der Gehalt an gelöstem Stoff in diesen Lösungen bestimmt worden ist, ermöglichen die Löslichkeiten in CH_3OH die Berechnung des Gehaltes an den α- und β-Isomeren und des Gehaltes am γ-Isomeren.

BIBLIOGRAPHIE

[1] **Metcalf**, *J. Econ. Entomol.*, 40, (Août 1947), 522–525.
[2] **Kauer, Du Vall et Alquist**, *Ind. Eng. Chem.*, 39 (1947) 1935–1938.
[3] **La Clair**, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 241–245.
[4] **Thorpe**, *J. Soc. Chem. Ind.*, 65 (1946) 414–419.

Reçu le 23 juin 1948

SUR L'APPLICATION DE LA RADIOACTIVITÉ A L'ÉTUDE DE L'ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE

QUELQUES REMARQUES SUR LA FIXATION DES IONS HALOGÉNHYDRIQUES

par

MONIQUE MARTIN, YANG JENG-TSONG ET PASCALINE DAUDEL

Ecole de Physique et de Chimie industrielles, Paris (France)

MODE OPÉRATOIRE

Les radioéléments sont préparés sous forme d'iodure, bromure et chlorure alcalins par effet SZILARD à partir d'iodure d'éthyle, de bromure d'éthyle ou de tétrachlorure de carbone soumis à l'action des neutrons*.

Les colonnes chromatographiques utilisées sont constituées par un tube en verre très fin de diamètre intérieur 2 mm et renfermant 100 mg d'alumine chromatographique Prolabo.

Afin d'être activée vis-à-vis des échanges d'anions, cette alumine a été préalablement traitée par une solution normale d'acide chlorhydrique on nitrique (8 g d'alumine pour 20 ml de solution).

Après filtration l'alumine est lavée par l'eau (20 ml pour 8 g d'alumine), puis séchée 4 heures à 105° sur vide.

On fait passer les solutions à étudier sur la colonne chromatographique. L'appareil utilisé dans ce but est décrit par la Fig. 1. Le piston d'eau permet de produire la légère aspiration nécessaire à l'opération.

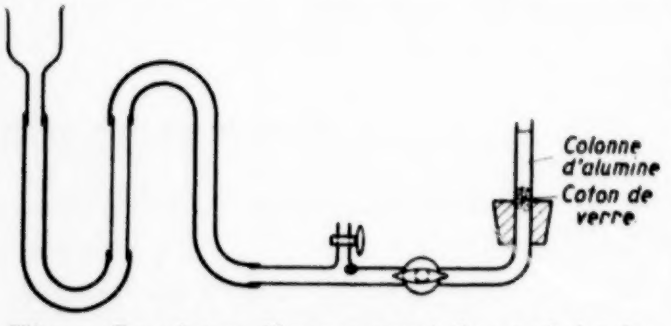


Fig. 1. Le piston d'eau permet de produire la légère aspiration nécessaire à l'opération

Après passage de la solution, la colonne est lavée par 0.1 ml d'eau tridistillée. On aspire l'eau de lavage.

L'activité restant dans la colonne est alors mesurée au compteur Geiger-Müller et comparée à celle d'un étalon.

L'étalon est une colonne chromatographique analogue mouillée par 0.05 ml d'une solution renfermant une quantité connue du radioélément à l'étude.

---

* Cyclotron du Pr. JOLIOT CURIE du Collège de France.

RÉSULTATS

Le rapport des activités permet le calcul de la quantité d'ions fixés sur la colonne.

1. Selon cette technique on a étudié la quantité d'ions fixés sur une colonne en fonction du volume de solution ayant traversé celle-ci et en fonction de la concentration de cette solution.

Les courbes suivantes relatives à l'iodure de sodium montrent l'allure des résultats obtenus (Fig. 2). On peut en déduire une autre courbe indiquant la variation de la quantité fixée par la colonne à saturation en fonction de la concentration. Cette courbe montre que cette quantité est assez peu variable (Fig. 3).

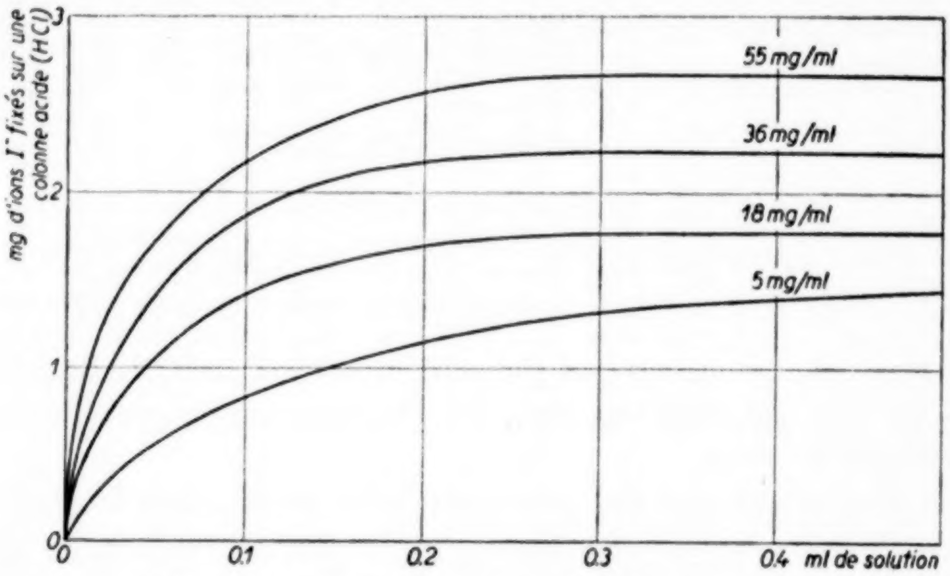
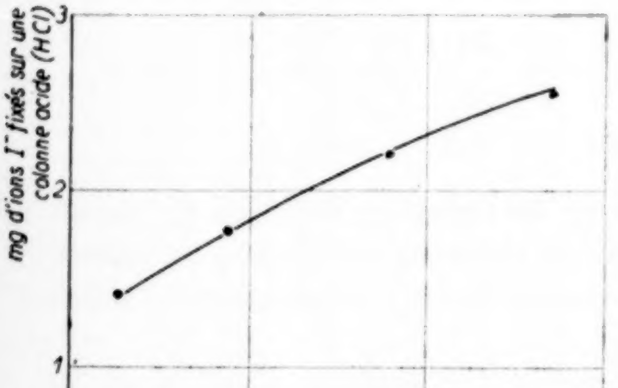


Fig. 2. Masse d' ions fixés en fonction du volume de solution ayant traversé la colonne



←Fig. 3. Variation de la valeur de saturation, en fonction de la concentration de la solution

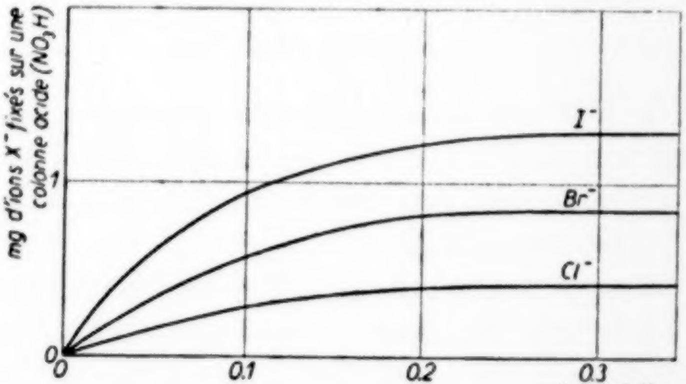


Fig. 4. Masses d'ions fixées à saturation pour différents halogénures

2. La valeur de cette quantité d'ions fixés à saturation par une colonne chromatographique a été déterminée pour des solutions décinormales d'iodure, de bromure

et de chlorure. Les masses d'ions fixées dans ces conditions (Fig. 4) (1.2 mg 0.8 mg – et 0.4 mg) sont sensiblement proportionnelles au poids atomique de ces ions, ce qui prouve que le nombre des ions ainsi fixés à saturation ne dépend pas d'une façon appréciable de leur nature chimique.

3. Dans le but d'étudier les conditions d'échange entre les ions Cl^-, Br^- et I^- sur les dites colonnes, on a procédé aux essais suivants. On remplit des colonnes d'une solution renfermant deux des ions envisagés. On lave la colonne et en suivant la décroissance du rayonnement émis par la colonne après lavage, on en déduit les quantités respectives d'ions fixés.

Voici 2 exemples des résultats obtenus:

A.	Le tube avant lavage contenait:	Cl^-	0.23 mg	Br^-	0.30 mg
	Et après lavage:	Cl^-	0.05 mg	Br^-	0.23 mg

Le chlore a été élué plus fortement que le brome.

B.	Le tube avant lavage contenait:	Br^-	0.37 mg	I^-	1.18 mg
	Et après lavage:	Br^-	0.24 mg	I^-	1.17 mg

L'ion bromhydrique a été un peu plus élué que l'ion iodhydrique.

Du point de vue des fixations électives chromatographiques l'ordre des ions halogénhydriques est donc:

I^- un peu plus grand que Br^- beaucoup plus grand que Cl^-. Cet ordre déjà signalé dans différents cas et notamment pour les amberlites* semble général.

Le tableau suivant rappelle les rayons ioniques et les électronégativités de PAULING des éléments Cl, Br et I.

	Cl	Br	I
Electronégativités	3	2.8	2.4
Rayons ioniques	1.81	1.95	2.16

L'ordre de fixation élective contrarie la loi de variation en fonction du rayon atomique. Il s'accorde par contre avec l'ordre des électronégativités si on admet que la liaison des anions considérés se joint avec l'atome d'aluminium élément peu électronégatif.

Le pourcent ionique des dites liaisons doit, en effet, décroître, quand on va du chlore vers l'iode et on peut s'attendre à ce qu'en conséquence la stabilité dans l'eau de la liaison Al–I soit plus forte que celle de Al–Br, elle-même plus forte que celle de Al–Cl, ce qui expliquerait l'ordre des fixations électives observées.

RÉSUMÉ

A l'aide des radioéléments on a étudié la fixation des ions Cl^-, Br^-, et I^- sur les colonnes chromatographiques. On a étudié aussi les équilibres chromatographiques de systèmes ren-

---

* R. KEMIN ET R. J. MEYERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2874.

fermant un mélange de deux des types d'ions précités. L'ordre observé dans les puissances d'adsorption chromatographique est le même que celui obtenu dans le cas des amberlites. Il ne s'accorde pas avec la loi concernant les rayons ioniques mais peut être interprêté à partir des électronégativités de PAULING.

SUMMARY

With the help of radioactive elements the fixation of the ions Cl^-, Br^-, and I^- on chromatographic columns has been studied. A study has also been made of the chromatographic equilibria of systems containing a mixture of two of the above-mentioned ions. The observed order of the intensities of chromatographic adsorption is the same as that obtained in the case of the amberlites. It is not in accordance with the law concerning ionic radii but may be interpreted by means of the electronegativities of PAULING.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe von radioaktiven Isotopen wurde die Fixierung von Cl^-, Br^- und I^- ion in chromatographischen Säulen untersucht. Auch die chromatographischen Gleichgewichte von Systemen, die ein Gemisch von zwei der obenerwähnten Ionen enthielten, wurden untersucht. Die Reihenfolge in der chromatographischen Adsorptionskraft ist dieselbe wie im Falle der Amberlite. Sie ist nicht mit dem Prinzip der Ionenradien in Übereinstimmung zu bringen, kann aber auf Grund der Elektronegativität nach PAULING erklärt werden.

Reçu le 21 mai 1948

SÉPARATION QUANTITATIVE DES TELLURITES ET TELLURATES; APPLICATION A L'ÉTUDE DE L'ÉCHANGE ISOTOPIQUE

par

M. HAÏSSINSKY ET M. COTTIN

Institut du Radium, Paris (France)

Les tellurates alcalins sont solubles tant en milieu acide qu'en milieu neutre ou alcalin, tandis que les tellurites sont solubles en solution acide ou alcaline, mais précipitent aux p_H voisins de la neutralité. Nous avons cherché à voir si cette précipitation était quantitative à un p_H déterminé, de sorte que les deux anions puissent être séparés complètement. Une telle séparation est nécessaire dans certaines conditions physico-chimiques, par exemple dans l'étude des échanges isotopiques, où on doit connaître exactement la répartition, entre les deux espèces ioniques, de l'indicateur radioactif, initialement incorporé dans une seule.

Nos essais ont montré que la séparation est quantitative au p_H 4.2 et ont permis d'établir un mode opératoire très simple et relativement rapide.

Quelques centaines de mg du mélange sont dissous dans HCl,HNO_3 ou NaOH dilué et la solution est amenée au p_H indiqué, selon le cas, soit par NaOH, soit par HCl dilué. Si la neutralisation est effectuée par une électrode de verre, une seule opération suffit. Si, par contre, le p_H est ajusté à l'aide d'indicateurs colorés, moyen moins précis, il peut arriver qu'il soit nécessaire, après la première précipitation, de réacidifier le filtrat et le ramener de nouveau au p_H 4.2. Le deuxième précipité contient environ de 1 à 3% de l'acide tellureux total.

On laisse le précipité se déposer pendant une ou deux heures, on centrifuge (ou on filtre), on décante et on lave avec une solution-tampon appropriée. Si on désire obtenir de l'acide tellureux pur, exempt de tout réactif, on lave avec un acide très dilué de p_H voisin de 4.2 et on sèche à l'étuve à 110°.

Pour vérifier la précision de la méthode nous avons opéré sur des quantités exactement pesées de Na_2TeO_3 et H_6TeO_6, comme il vient d'être décrit et réduit ensuite, en solution acide, les deux anions séparés avec $SnCl_2$, à l'état de Te métallique. Nous avons constaté que la séparation était complète à 0.5, plus souvent, à 0.2 ou 0.3% près.

Nous avons appliqué la méthode à l'étude de l'échange du tellure entre H_2TeO_3 et H_6TeO_6. Le radio-tellure utilisé comme indicateur était un mélange de ^{129}Te

Bibliographie p. 227.

(période 70 min) et de ^{127}Te (10 h). Ces périodes relativement courtes ne nous ont pas permis de réaliser des durées de contact prolongées. Pour des temps allant jusqu'à 6 h, nous n'avons observé d'échange appréciable, ni à la température ordinaire, ni à 90–95° C. Dans nos expériences c'était toujours l'acide tellureux qui était initialement actif. L'activité décelée dans le tellurate variait entre 2 et 8% sans qu'on puisse discerner nettement une augmentation due à la température, à la durée ou à la présence d'un catalyseur: Te en poudre ou iode. On sait que ce dernier catalyse l'échange d'autres anions oxygénés: AsO_3^{-3}/AsO_4^{-3}(1), IO_3^-/IO_4^-(2)

Si donc l'échange a lieu, il est extrêmement lent. Le système tellurite/tellurate s'approche ainsi du point de vue échange du couple SO_3^{-2}/SO_4^{-2}, pour lequel VOGE ET LIBBY[3] n'ont observé aucun échange même après 36 h à 100°.

Comme l'acide tellureux échange rapidement avec le tellure métallique, l'absence d'échange ou l'extrême lenteur de celui-ci dans le système que nous avons étudié doit être attribuée à la grande stabilité de l'acide tellurique, stabilité qui se manifeste déjà dans son comportement électrochimique et vis-à-vis de certains réducteurs.

RÉSUMÉ

A pH 4.2 l'acide tellureux précipite, l'acide tellurique reste en solution. La séparation est quantitative. L'échange isotopique du tellure entre les deux anions en solution acide, étudié par cette méthode de séparation, est insignifiant ou extrêmement lent entre 18° et 95° C.

SUMMARY

At pH 4.2 tellurous acid is precipitated and telluric acid remains in solution, the separation being quantitative. The isotopic exchange of tellurium between the two anions in acid solution, studied by this method of separation, is insignificant or extremely slow between 18 and 95° C.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei pH 4.2 präzipitiert tellurige Säure, während Tellursäure in Lösung bleibt. Die Trennung erfolgt quantitativ. Der Austausch des Tellurisotops zwischen den beiden Anionen in saurer Lösung, der mit Hilfe dieser Trennungsmethode untersucht wurde, ist unbedeutend oder jedenfalls äusserst langsam bei Temperaturen zwischen 18 und 95° C.

BIBLIOGRAPHIE

[1] J. N. WILSON ET R. G. DICKINSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 1358.
[2] M. HAÏSSINSKY ET M. COTTIN, *Compt. rend.*, 224 (1947) 1636.
[3] H. H. VOGE ET W. F. LIBBY, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 2474.
[4] M. HAÏSSINSKY, M. COTTIN ET VARJABEDIAN, *J. chim. phys.* (1948) sous presse.

Reçu le 19 juillet 1948

DER NIEDERSPANNUNGSFUNKEN ALS LICHTQUELLE DER QUANTITATIVEN SPEKTRALANALYSE

von

J. MIKA, F. MACHER UND B. VORSATZ
Technische Universität, Sopron (Ungarn)

Der von K. PFEILSTICKER beschriebene[1] Niederspannungsfunken ist eine Abart des bekannten, für viele Zwecke der Spektralanalyse praktisch gut bewährten Abreissbogens mit elektrischer Zündung[2]. Die eigentliche Anregung des Spektrums erfolgt bei den beiden Methoden nicht durch einen Hochspannungsstrom, sondern unmittelbar durch den Netzstrom. Da aber die Spannung dessen zur selbständigen Zündung nicht ausreicht, wird ihm induktiv ein Hochfrequenzstrom mit grosser Spannung überlagert. Die Schaltung des Abreissbogengerätes und die der zur Erzeugung des Niederspannungsfunkens benutzten Versuchsanordnung sind folglich prinzipiell gleich. Der Entladungskreis besteht bei den beiden Apparaten aus der zur Übertragung der Hochfrequenz notwendigen Sekundärspule des TESLA-Transformators, aus einem Kondensator und aus der Funkenstrecke. Der Netzstrom wird an die Klemmen des die letztere überbrückenden Kondensators angeschlossen. Die Kapazität dieses Kondensators ist aber bei dem Niederspannungsfunken-Apparat in Gegensatz zu dem des Abreissbogen-Gerätes gross. Dieser Unterschied ist entscheidend, da er wesentliche Folgen hat.

Die hohe Kapazität des Kondensators verursacht nämlich zuerst eine sehr intensive Entladung. Man gewinnt Einzelentladungen, deren Stromstärke in Vergleich zu der des Abreissbogens im allgemeinen mindestens 10-mal grösser ist. Da die Dauer deren aber dabei etwa 1000-mal kürzer ist, hat man nicht zu befürchten, dass die Elektroden im allgemeinen übermässig erwärmt werden. Man erhält daher mit dem Niederspannungsfunken im allgemeinen ähnliche Spektren wie mit dem Abreissbogen ohne die Schwierigkeiten, die sonst bei Anregung mit grossen Stromintensitäten entstehen. Der Spektralcharakter lässt sich dabei durch eine entsprechende Wahl der Kondensatorkapazität und der Ladestromstärke, ferner durch eine Veränderung der Selbstinduktion des Entladekreises verändern. Man kann so auch recht funkenähnliche Entladungen gewinnen. Der ausschlaggebendste Vorteil ist aber, dass man mit verhältnismässig einfachen Mitteln die normalen Spektren fast aller Nichtmetalle gleichzeitig mit den Metallspektren anregen kann. Die Bedeutung des letzteren Umstandes benötigt keine nähere Würdigung!

Literatur S. 251.

Die Anwendung eines Kondensators mit hoher Kapazität ermöglicht weiter auch eine vorteilhafte Vereinfachung der Versuchsanordnung. Es erübrigt sich, zur zeitlichen Regelung der Niederspannungsstromstösse einen mechanischen Unterbrecher zu benützen. Man vermeidet hierdurch den Fehler, welcher infolge des ungleichmässigen Ganges des Reglers entsteht. Der Stromdurchgang erfolgt nämlich stets nur bei jenem Hochfrequenz-Durchschlag, bei welchem der Kondensator auf eine Spannung aufgeladen ist, die zwischen den Elektroden die Entstehung eines Bogens ermöglicht, und er dauert bei einer nicht allzugrossen Ladestromstärke nur so lange, bis die Entladung des Kondensators soweit abgeklungen ist, dass die Spannung an den Kondensatorklemmen zur Aufrechthaltung der Bogenentladung schon nicht ausreicht. Man kann demgemäss die zeitliche Reihenfolge der Zündungen mindestens in gewissem Masse einfach mittels der Intensität des Ladestromes, also mit Hilfe eines Vorschaltwiderstandes ändern.

Berücksichtigt man weiter noch die Vorteile, die der Anregung des Spektrums mit Niederspannungsstrom eigen sind — also die Klarheit des Untergrundes, die grosse Lichtstärke, die hohe Empfindlichkeit, im allgemeinen das Fehlen von Luftlinien usw. — so wird es leicht verständlich, dass man dem Niederspannungsfunken spektralanalytisch eine grosse Bedeutung anmessen muss. Trotz diesem Umstand fehlt es an Veröffentlichungen, die die Eigenschaften dieser neuen Anregungsart hinsichtlich der quantitativen Spektralanalyse eingehend behandeln. Diese Lücke zu füllen, bezweckt die vorliegende Arbeit.

I. DIE VERSUCHSANORDNUNG

Die Schaltung der zur Anregung des Niederspannungsfunkens benutzten Versuchsanordnung ist in Abb. 1 ersichtlich. Der durch den Öltransformator Tr auf etwa 11 kV umgeformte Netzstrom wird zwecks Erzeugung des Zündstromes

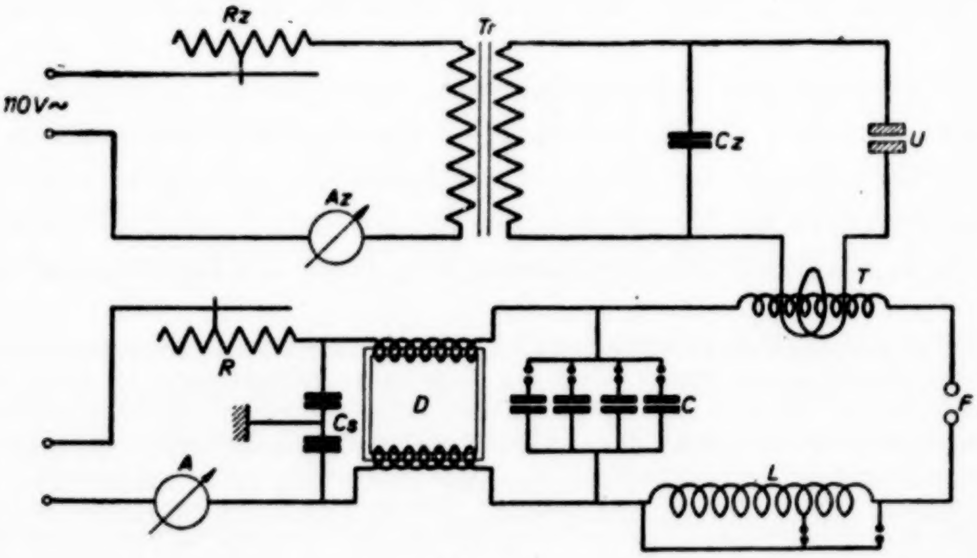


Abb. 1.

Literatur S. 251.

zuerst in dem Kondensator C_z (ein Glas- oder Ölkondensator von etwa 3000 pF Kapazität) aufgespeichert. Die Intensität des Zündstromes wird dabei mit Hilfe des Vorschaltwiderstandes R_z (bei einer Netzspannung von 110 V∼ ein Schieberwiderstand von etwa 60 Ω, 2 A) und mittels des Amperometers A_z geregelt*. Der Kondensator entlädt sich durch den Funkenunterbrecher U und durch die Primärspule des TESLA-Transformators T. Die letztere besteht aus 5 Windungen von 220 mm Durchmesser und hat eine Länge von 150 mm. Die Funkenstrecke ist aus zwei Zinkplatten von 70 mm ø und 20 mm Stärke gefertigt. Sie besitzen je 6 scharfkantige, konzentrische, kreisförmige Rippen von etwa 3 mm Höhe, wobei der Durchmesser der grössten 40 mm beträgt. Drei Stellschrauben ermöglichen, den Abstand der Platten zu verändern, bzw. sie parallel zu stellen. Eine Entfernung von 3.5 mm bewährte sich am besten.

Die Sekundärspule des TESLA-Transformators besitzt 34 Windungen von 155 mm Durchmesser und eine Länge von 205 mm. Sie hat folglich eine Selbstinduktion von 0.1 mH. Um den Widerstand des Entladekreises möglichst klein zu halten, wurde hierzu ein Kupferdraht von 10 mm^2 Querschnitt verwendet. Sämtliche Verbindungsdrähte sind aus gleichem Grunde gleich stark und die Kontaktstellen sind gelötet, bzw., wo eine Umschaltung notwendig ist, mit massiven Klemmschrauben versehen. Diese Massnahmen haben zur Folge, dass beim Kurzschliessen der Kondensatorbatterie der gesamte Widerstand des Entladekreises einschliesslich der Elektroden nur etwa 0.05 Ω beträgt.

Die Kondensatorbatterie C besteht aus 80 Blockkondensatoren von je 2.0 ± 0.2 mF Kapazität. Sie sind in induktionsfreier Ausführung bereitet und sind auf 1000 V Gleichspannung, bzw. 750 V Wechselspannung geprüft**. Die Kondensatoren sind in vier Gruppen geteilt und ein Umschalter ermöglicht Kapazitäten von 20, 40, 80 und 160 mF zu schalten***. Die Intensität des Entladestromes wird so stets mit etwa 40% vergrössert, wenn man die Kapazität stufenweise einschaltet.

Um den Charakter des angeregten Spektrums weiter zu verändern, ist die Möglichkeit vorhanden, die Selbstinduktion des Entladekreises durch teilweise, oder völliges Einschalten der Drosselspule L auf 0.4 mH, bzw. auf 0.9 mH zu vergrössern. Man erreicht hierdurch, dass die Intensität des Entladestromes auf die Hälfte, bzw. auf das Drittel verringert, die Dauer der Einzelentladungen aber dabei verdoppelt, bzw. verdreifacht werden. Die aus isoliertem Kupferdraht von 6 mm² Querschnitt gefertigte Spule besitzt insgesamt 100 Windungen von 220 mm Durchmesser bei einer Steigung von 5 mm. Die Spule ist nach der 45-ten Windung angezapft, damit man, wenn eine Selbstinduktion von 0.4 mH erwünscht wird, die folgenden Windungen kurzschliessen kann. Der ohmische Widerstand der ganzen Spule beträgt etwa 0.2 Ω.

---

* Man kann hierzu auch den Funkenerzeuger nach FEUSSNER verwenden, wenn man den rotierenden Unterbrecher überbrückt und die eingebaute Selbstinduktion kurschzliesst.

** Es wurde absichtlich auf den Gebrauch der billigeren elektrolytischen Kondensatoren verzichtet, weil befürchtet wurde, dass deren verwickelte Entladungsverhältnisse eventuell einen Anlass zu einem Fehler geben.

*** Die Kondensatorbatterie war ursprünglich nur in drei Teile, und zwar von 10, 40 und 160 μF geteilt. Eine stufenweise Einschaltung der Kapazität hatte so eine Verdoppelung der Entladestromintensität zur Folge. Da aber die erste Stufe nur eine sehr lichtschwache Entladung lieferte, und da dabei der Unterschied zwischen den durch die zweite, bzw. dritte Stufe bedingten Spektren unzweckmässig gross erschien, wurde die Teilung der Batterie in oben angegebener Weise verändert.

Literatur S. 251.

Um die Mannigfaltigkeit der durch die angegebenen Schaltungsmöglichkeiten bedingten Anregung zu zeigen, sind in Tabelle I die maximalen Stromstärken, sowie die Dauer der Einzelentladungen mit der Voraussetzung zusammengefasst, dass ein Gleichstrom die Kondensatoren auf eine Spannung von 110 V auflädt. (Benutzt man einen Strom mit 220 V Spannung, so wird die Entladestromstärke verdoppelt.) Als Vergleich sei es angegeben, dass die gleiche Berechnung auf den FEUSSNERschen Funkenerzeuger angewandt die Werte von $I_{max} = 35$ A, bzw. $\tau = 10 \cdot 10^{-6}$ sec liefert, wenn man mit Trafostufe 4 (Ladespannung der Kondensatoren $E = 12\ kV_{eff} = 17$ kV) bei voller Kapazität (1/1 C = 3000 cm) und voller Selbstinduktion (1/1 L = 800000 cm) arbeitet. Bei 1/1 C und 1/10 L ist $I_{max} = 110$ A und $\tau = 3.3 \cdot 10^{-6}$ sec. Man sieht dass bei dem Niederspannungsfunken die Dauer der Entladungen bei ungefähr gleicher Stromstärke etwa hundertmal grösser sind, wie bei dem FEUSSNERschen Funkenerzeuger.

TABELLE I

DIE AUF GRUND DER GLEICHUNGEN VON $I_{max} = E \sqrt{\frac{C}{L}}$, BZW. $\tau = 2\pi \sqrt{C\,L}$ BERECHNETEN WERTE DER GRÖSSTEN ENTLADUNGSSTROMSTÄRKE, BZW. DER DAUER DER EINZELENTLADUNGEN

Selbstinduktion		Kapazität			
		20 μF	40 μF	80 μF	160 μF
0.1 mH	I_{max} =	49 A	70 A	98 A	140 A
	τ =	$3 \cdot 10^{-4}$ sec	$4 \cdot 10^{-4}$ sec	$6 \cdot 10^{-4}$ sec	$8 \cdot 10^{-4}$ sec
0.4 mH	I_{max} =	24.5 A	35 A	49 A	70 A
	τ =	$6 \cdot 10^{-4}$ sec	$8 \cdot 10^{-4}$ sec	$11 \cdot 10^{-4}$ sec	$16 \cdot 10^{-4}$ sec
0.9 mH	I_{max} =	16.5 A	23 A	33 A	46.5 A
	τ =	$8 \cdot 10^{-4}$ sec	$12 \cdot 10^{-4}$ sec	$17 \cdot 10^{-4}$ sec	$24 \cdot 10^{-4}$ sec

Der Ladestrom wird mit Hilfe des Schieberwiderstandes R (500 Ω, 5 A) und mittels des Amperometers A geregelt. Es ist am zweckmässigsten, wenn man hierzu ein Instrument für Gleich- und Wechselstrom mit zwei Messbereichen von 0.5 bzw. 5.0 A verwendet. Die auf einen gemeinsamen geschlossenen Eisenkern von 50 × 60 mm Querschnitt gewickelten, aus je 80 Windungen von 140 mm ø bestehenden Drosselspulen D, halten den Hochfrequenzstrom von der Netzleitung fern. Um dies sicher zu erreichen, sind die Klemmen deren noch mit einer in der Mitte geerdeten Kondensatorbatterie C_s von insgesamt 2 μF Kapazität überbrückt.

Literatur S. 251.

Hier sei es erwähnt, dass zwecks Festlegung der Anregungsbedingungen in der vorliegenden Abhandlung die folgenden Zeichen benutzt werden:

I = die Ladestromstärke, also die Intensität des Stromes, mit welcher die Kondensatoren C aufgeladen werden;
U = die Spannung des Ladestromes (beim Gleichstrom mit dem Zeichen =, bzw. beim Wechselstrom mit ∼ gekennzeichnet);
R = der zur Regelung des Ladestromes benutzte Widerstand;
C = die Kapazität der eingeschalteten Kondensatorbatterie;
L = die Selbstinduktion des Entladekreises;
I_a = die Intensität des die Hochspannung anregenden Stromes;
Δ = der Abstand der Elektroden.

Bezüglich der Form der Elektroden usw. sind die üblichen, in Zeiss Mess. Nr. 266/III mitgeteilten Zeichen beibehalten.

II. UNTERSUCHUNGEN MIT DEM TAUMELSPIEGEL

Die Ladestromstärke bedingt bekanntlich die Zeitspanne, die erforderlich ist, um die Kondensatoren von gewisser Kapazität auf eine bestimmte Spannung aufzuladen. Man kann folglich mit ihrer Hilfe die zeitliche Reihenfolge der Einzelentladungen regeln. Um dieses Ereignis näher kennenzulernen, wurden die Entladungen zuerst mit Hilfe eines Taumelspiegels untersucht. Der Taumelspiegel[3] ist bekanntlich ein runder, ungefähr 100 mm grosser Planspiegel, der etwas schräg (beiläufig mit einer Neigung von 5°) auf der Achse eines kleinen (1/100 PS) Elektromotors sitzt. Stellt man diese Vorrichtung hinter die Funkenstrecke und regelt die Umdrehung des Motors mittels eines Vorschaltwiderstandes in solcher Weise, dass man im Spiegel ein stehendes Bild erhält, so sieht man die zeitlichen Folgen der Einzelentladungen auf eine Kreisbahn auseinandergezogen. Die Entfernungen der Funkenbilder sind dabei den Zeiten verhältnisgleich. Man erhält folglich so einen Überblick über die zeitliche Verteilung der Zündungen, bzw. Pausen. Man kann sogar die Periodizität der Entladung berechnen, wenn man die Umdrehung des Spiegels kennt.

Um die Geschwindigkeit des Motors auf eine bestimmte Umdrehungszahl leicht einzustellen, erschien am zweckmässigsten, eine stroboskopische Methode zu verwenden. Es wurde hinter den Spiegel eine Papierscheibe befestigt, welche mit zwei breiten ringförmigen Teilungen von 4–4, bzw. 5–5 gleichgrossen weissen und schwarzen Sektoren versehen war. Beleuchtet man diese mit einer an Wechselstrom von 50 Perioden geschalteten Glimmlampe, so erscheint bei einer Umdrehung von 1500 pro Minute die erstere Teilung stehend, die zweite dagegen zeigt eine rasche Rotation in der mit jener des Motors übereinstimmenden Richtung. Bei dieser Erscheinung entspricht eine Umdrehung des Spiegels mit 90° einer Zeit von 1/100 sec.

Literatur S. 251.

Die Untersuchung des Niederspannungsfunkens mit dem Taumelspiegel führte schon in Beginn zu einer überraschenden Feststellung. Man kann nämlich beobachten, dass die Funken des Hochspannungsstromes bei einer geeigneten Wahl der Versuchsverhältnisse zeitlich nicht gleichmässig verteilt erscheinen, sondern dass sie Gruppen bilden, deren Entfernung im Spiegel stets einer Zeit von 1/100 sec entspricht. Man erreicht dies, wenn man zur Erzeugung des TESLAstromes einen einfachen, also nur aus zwei Elektroden bestehenden solchen Stromunterbrecher verwendet, dessen Funkenstrecke möglichst gross ist. Man kann annehmen, dass die Funken unter solchen Umständen nur dann überschlagen, wenn die Spannung des anregenden Wechselstromes zum Scheitelpunkt nahe ist. Die Anzahl der Funken in den einzelnen Gruppen beträgt bei einer Primärstromstärke von 1 A zwei bis drei, sie wächst aber, und die Pausen werden so kürzer, wenn eine intensivere Anregung benutzt wird. Die gleiche Erscheinung entsteht, wenn man die Zinkplatten des Funkenunterbrechers U nähert, oder diesen mit einer mehrteiligen, aber insgesamt gleichlangen Funkenstrecke ersetzt, usw.

Es war hiernach zu erwarten, dass die Kondensatorentladungen ebenfalls in Zeitpunkten erfolgen, die der Frequenz des Netzstromes angepasst sind. Die Versuche bestätigten dies vollkommen, wie auch die in Abb. 2–8 ersichtlichen Taumelspiegel-Aufnahmen es beweisen. So die durch blasse Punkte gekennzeichnete Hochspannungsfunken, wie die in Form von weissen Flecken erscheinenden Kondensatorentladungen sind ausgesprochen periodisch verteilt. Um die Zeitspanne festzulegen, sind die mitgeteilten Aufnahmen auch mit einer Zeitmarke von Form einer Kreislinie versehen. Der Öffnungswinkel dieses Bogens entspricht stets einer Zeit von 1/25 sec. Sie wurden in solcher Weise bereitet, dass hinter der Funkenstrecke eine Glühlampe angebracht war, deren Licht nur durch eine mit einer Milchglasplatte versehenen Öffnung von etwa 5 mm ø auf den Spiegel fiel. Das auf die Photoplatte entworfene Bild der letzteren ruft so einen mit der Umdrehung des Spiegels während der Exposition übereinstimmenden hellen Kreisbogen hervor. Die Belichtung der Platte geschah mit einem geeichten Compur-Verschluss. Die Geschwindigkeit des Motors wurde dabei stets so geregelt, dass der Spiegel während der Aufnahme keine volle Umdrehung ausführte. Wie es ersichtlich ist, schlagen die Funken während der Belichtungszeit stets in vier Gruppen verteilt durch, sie treten folglich per Halbwelle der Netzperiode auf.

Die obige Tatsache besitzt insofern eine grosse Bedeutung, weil sie den Behauptungen von K. PFEILSTICKER[4] gegenüber einen Beweis liefert, dass es *beim mit Wechselstrom betriebenen Niederspannungsfunken völlig überflüssig ist, einen mit dem Netzstrom synchron laufenden mechanischen Unterbrecher zu benutzen*, damit die Zündung stets in der Scheitelspannung einsetzt. Die in Abb. 2 ersichtlichen Taumelspiegel-Aufnahmen zeigen demgemäss bezüglich der zeitlichen Verteilung der Entladungen keinen Unterschied, obzwar die beiden links ersichtlichen Lichtbilder mit Benutzung von 110 V Gleichstrom, die zwei rechten dagegen mit Wechselstrom von gleicher Spannung gefertigt wurden. (Die Ladestromstärken

Literatur S. 251.

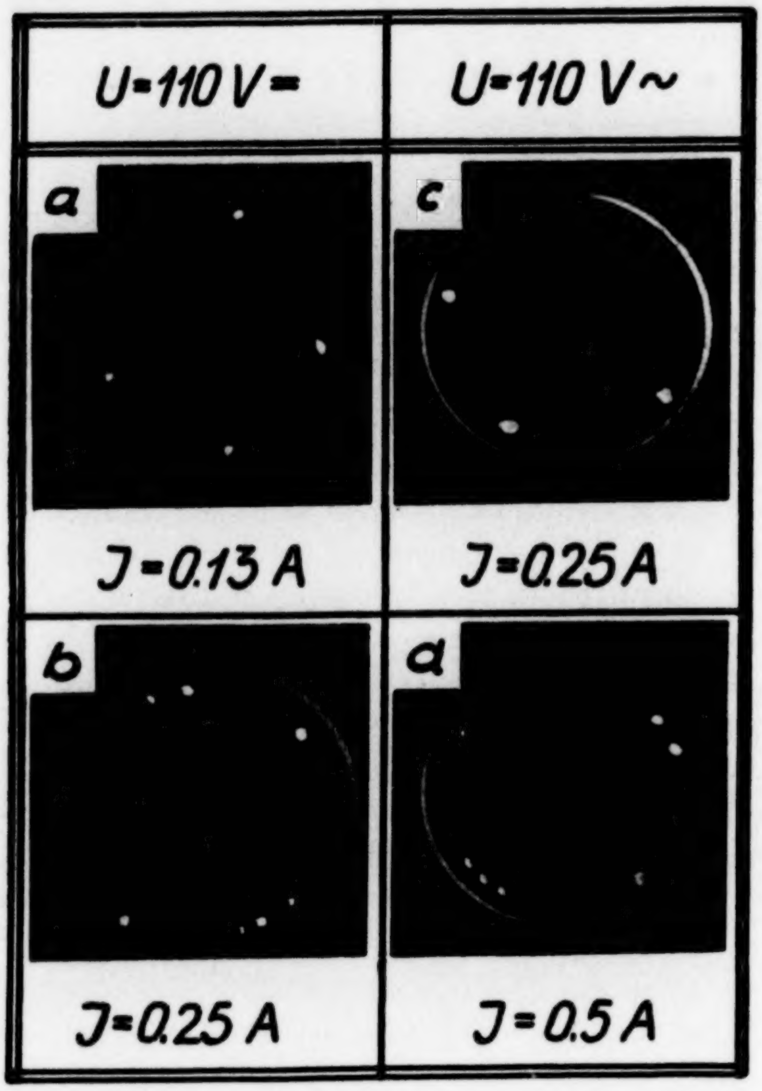


Abb. 2. Taumelspiegel-Aufnahmen von mit Gleich-, bzw. von mit Wechselstrom betriebenen Niederspannungsfunken. Die Anregungsbedingungen der einzelnen Lichtbilder:

a. $I = 0.13$ A
$U = 110$ V =
$R = 350$ Ω
$I_a = 2.0$ A

b) $I = 0.25$ A
$U = 110$ V =
$R = 125$ Ω
$I_a = 2.0$ A

c) $I = 0.25$ A
$U = 110$ V∼
$R = 270$ Ω
$I_a = 1.0$ A

d) $I = 0.5$ A
$U = 110$ V∼
$R = 100$ Ω
$I_a = 1.0$ A

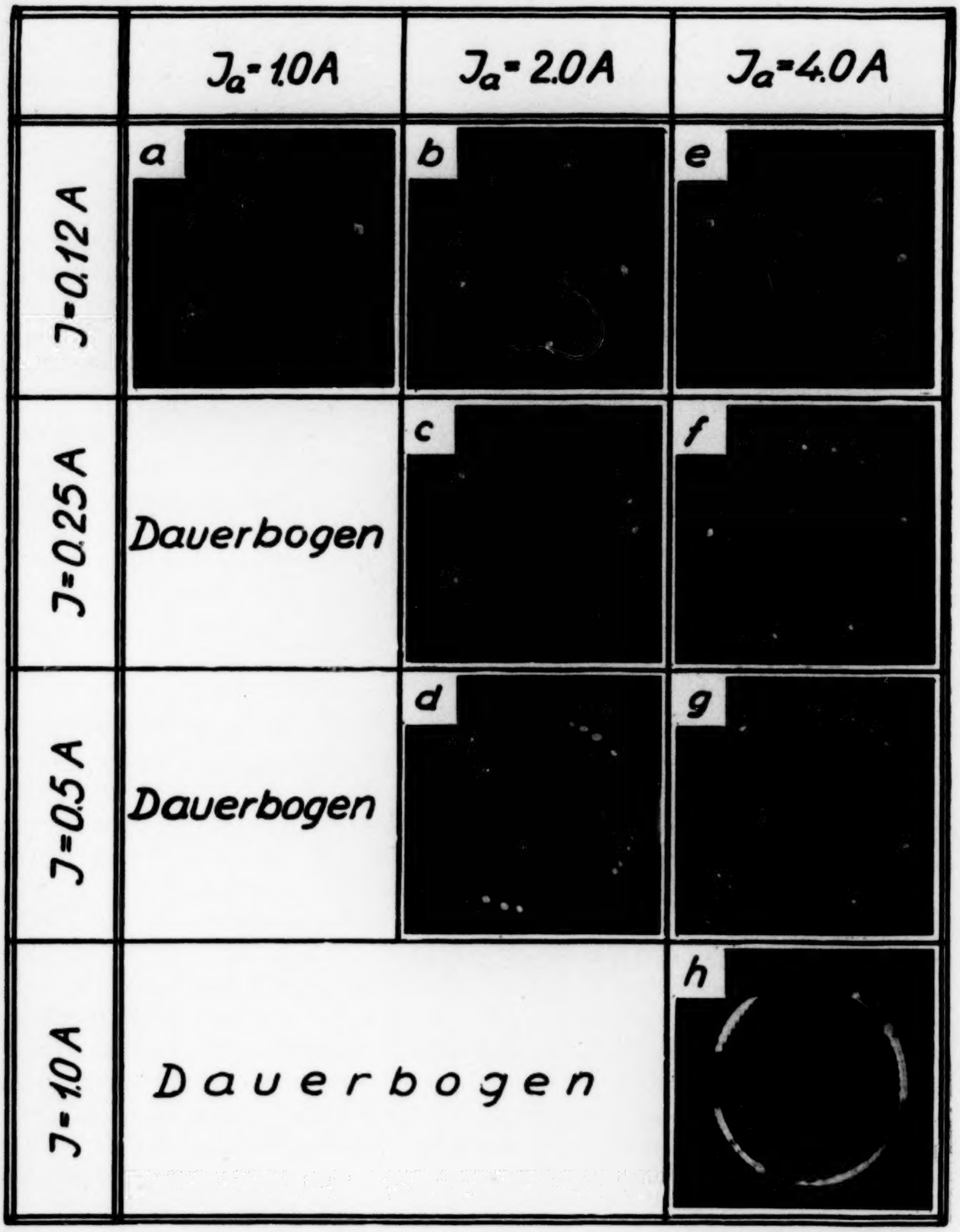
Allgemeine Anregungsbedingungen: $C = 10$ μF, $L = 0.4$ mH, Mg-Elektroden N 6, $\Delta = 2.5$ mm, Belichtung der Aufnahmen: 1/25 sec

besitzen in letzteren Fällen einen grösseren Wert, weil ein Teil des Wechselstromes unausgenützt durch den Kondensator fliesst).

Die in Abb. 3 mitgeteilten Taumelspiegel-Aufnahmen sind bei verschiedenen Ladestromstärken (nebeneinander stehende Bilder), bzw. bei wechselnder Intensität des die Hochspannung anregenden Stromes (untereinander befindliche Aufnahmen) gefertigt. Sämtliche Lichtbilder wurden mit Hilfe von gleichen Magnesiumelektroden, ferner mit Gebrauch von Gleichstrom 110 V bei gleicher Kondensatorkapazität und bei gleicher Selbstinduktion des Entladekreises gefertigt. Die Benutzung eines anderen Elektrodenmaterials verändert die Tatsachen nicht wesentlich. Das gleiche gilt bezüglich der Kapazität und der Selbstinduktion des Entladekreises. Es sei noch bemerkt, dass die Ladestromstärken dabei bei gleichen Anregungsbedingungen des Hochspannungsstromes immer soweit gesteigert wurden, bis schon zu befürchten war, dass ein stetiger Lichtbogen entsteht. Man erkennt dies durch das unruhige Verhalten des Amperometers leicht.

Betrachtet man diese Lichtbilder eingehender, so kann man bezüglich der Eigenschaften des Niederspannungsfunkens weitere Folgerungen ziehen. Am auffallendsten tritt die Tatsache hervor, das man zur "Sättigung" der Kondensatoren eine desto grössere Ladestromstärke anzuwenden hat, je intensiver die Anregung

Literatur S. 251.



J_a = 1.0 A
J_a = 2.0 A
J_a = 4.0 A
J = 0.12 A
J = 0.25 A
J = 0.5 A
J = 1.0 A
a
b
e
c
f
d
g
h
Dauerbogen
Dauerbogen
Dauerbogen

Abb. 3. Bei verschiedenen Ladestromstärken und bei wechselnder Intensität des Zündstromes bereitete Taumelspiegel-Aufnahmen von Niederspannungsfunken. Die Anregungsbedingungen der einzelnen Lichtbilder:

a) I = 0.1 A, R = 40 Ω, I_a = 1.0 A

b) I = 0.12 A, R = 350 Ω, I_a = 2.0 A

c) I = 0.25 A, R = 125 Ω, I_a = 2.0 A

d) I = 0.50 A, R = 30 Ω, I_a = 2.0 A

e) I = 0.12 A, R = 490 Ω, I_a = 4.0 A

f) I = 0.25 A, R = 155 Ω, I_a = 4.0 A

g) I = 0.5 A, R = 75 Ω, I_a = 4.0 A

h) I = 1.0 A, R = 50 Ω, I_a = 4.0 A

Gemeinsame Anregungsbedingungen: U = 110 V=, C = 10 μF, L = 0.4 mH, Mg-Elektroden N 6, Δ = 2.5 mm, Belichtung der Aufnahmen: 1/25 sec des Hochspannungstromes ist. Wird z.B. zum letzteren Zweck ein Primärstrom von 1 A verwendet, so beträgt die Stromstärke, bei welchem noch eben kein Bogenlicht entsteht, nur etwa 0.1 A, dagegen ist auch eine Ladestromstärke von etwa 1.0 A zulässig, wenn der Hochfrequenzstrom mit 4 A erzeugt wird. Man kann dies mit dem schon erwähnten Umstand begründen, dass die Anzahl der während einer Halbperiode des Netzwechselstromes entstehenden Zündfunken von der Intensität des Hochspannungsstromes abhängig ist.

Man sieht weiter, dass die Anzahl der während einer Halbperiode erscheinenden Niederspannungsentladungen nur von der Grösse des Ladestromes und nicht von der des die Hochspannung anregenden Wechselstromes abhängig ist. Man kann demgemäss erwarten, dass die Intensität des Zündstromes den Charakter des angeregten Spektrums nur insoweit beeinflusst, dass sie die maximale Grösse jener Ladestromstärke bedingt, bei welcher noch kein Dauerbogen entsteht. Es sei bemerkt, dass es zu einem starken Erhitzen der Elektroden führt, wenn die Anzahl der auf die Halbperiode fallenden Entladungen gross ist. Es werden dann in dem Taumelspiegel gelblichrote Kreislinien sichtbar, die die Funkenbilder verbinden oder umsäumem. (Vergl. Abb. 3 h). Elektroden aus leichtschmelzendem Metall wie z.B. Blei, gelangen dabei auch zum Schmelzen.

Eine weitere Untersuchung mittels des Taumelspiegels beschäftigte sich mit dem Einfluss des zur Erzeugung des Hochfrequenzstromes benutzten Funkenunterbrechers. (In Abb. 1 mit U bezeichnet). Die ursprüngliche Entfernung der Zinkplatten von 3.5 mm wurde dabei so auf das Drittel verringert, wie beim Behalten der Gesamtlänge der Funkenstrecke durch eine weitere Zinkplatte geteilt. Die in solcher Weise angeregten Niederspannungsfunken ergaben die in Abb. 4 ersichtlichen Taumelspiegel-Aufnahmen. Es geht aus diesen hervor, dass der Funkenunterbrecher bei kleinen, etwa 0.013 $A/\mu F$ grossen Ladestromstärken die zeitliche Reihenfolge der Einzelentladungen nicht beeinflusst: es erfolgen stets 1 + 1 Stromstösse per Periode des Netzstromes. Die Entladung wird aber schon bei mässig grossen Ladestromstärken funkenreicher, wenn man den Unterbrecher in oben beschriebener Weise verändert. Dies ist offenkundig mit dem Umstand in Zusammenhang, dass die Zahl der Hochspannungsfunken durch die beiden Massnahmen wesentlich vermehrt wird. Beim starken Nähern der Zinkplatten löst sich sogar hierdurch die gruppenweise Verteilung der Kondensatorentladungen soweit auf (Abb. 4 e), dass sie fast zwangslos in jenem Augenblick erfolgen, in welchem die Kondensatorbatterie auf eine zum Entstehen eines Lichtbogens hinreichende Spannung aufgeladen ist. Da es besonders beim mit Wechselstrom betriebenen Niederspannungsfunken wünschenswert erscheint, dass die Einzelentladungen der Netzperiode angepasst erfolgen, wurden bezüglich des Funkenunterbrechers die auf Seite 230 beschriebenen Versuchsverhältnisse bei den folgenden Versuchen stets genau aufrecht gehalten. Es sei dabei bemerkt, dass es auch insofern ungünstig ist, die Funkenstrecke des Unterbrechers zu verkürzen, weil hierdurch auch jener Abstand der Probeelektroden vermindert wird, bei

Literatur S. 251.

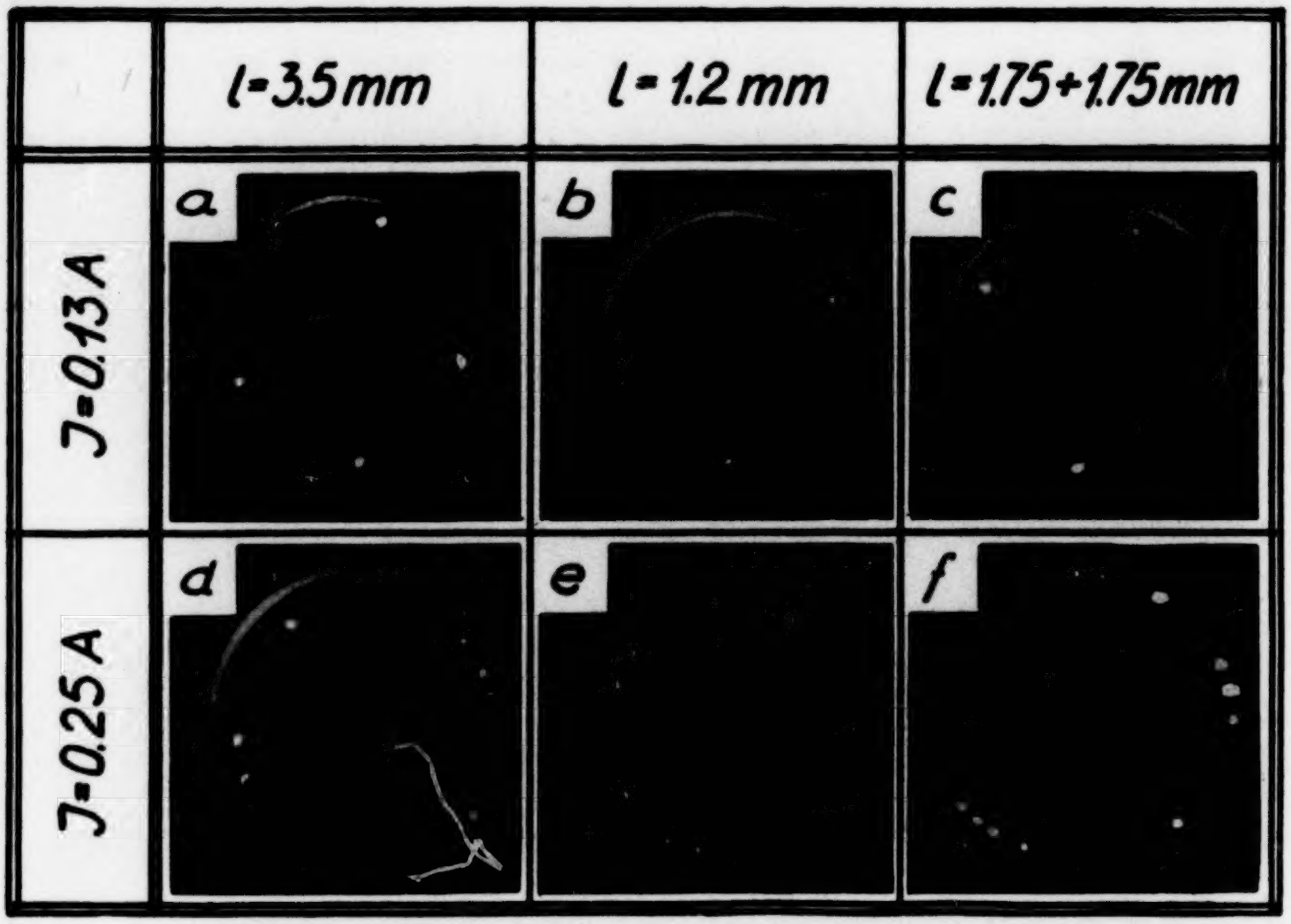


Abb. 4. Der Einfluss des Funkenunterbrechers auf die Einzelentladungen des Niederspannungsfunkens. Die Anregungsbedingungen der einzelnen Taumelspiegel-Aufnahmen sind die folgenden, wobei l die Entfernung der Zinkplatten bedeutet:

a) l = 3.5 mm I = 0.125 A R = 350 Ω	b) l = 1.2 mm I = 0.125 A R = 350 Ω	c) l = 1.75 + 1.75 mm I = 0.125 A R = 340 Ω
d) l = 3.5 mm I = 0.25 A R = 125 Ω	e) l = 1.2 mm I = 0.25 A R = 245 Ω	f) l = 1.75 + 1.75 mm I = 0.25 A R = 65 Ω

Sonstige Anregungsbedingungen: $I^a = 2.0$ A, $C = 10$ μF, $L = 0.4$ mH, $U = 110$ V=, Mg-Elektroden N 6, $\Delta = 2.5$ mm. Belichtung der Aufnahmen 1/25 sec.

welchem der Niederspannungsfunken noch betriebsicher ist.

Es war zu erwarten, dass die Kapazität des TESLA-Kreises, also des in Abb. 1 mit C_z bezeichneten Kondensators den Charakter des Niederspannungsfunkens ebenfalls beeinflussen wird. Es wurde daher unter Festhalten der sonstigen Versuchsverhältnisse so bei einer im Vergleich zur normalen ($C_z = 3000$ pF) doppeltgrossen, (also bei 6000 pF), wie bei einer verhältnismässig kleinen (etwa 600 pF) Kapazität Taumelspiegel-Aufnahmen bereitet. Vergleicht man diese Lichtbilder mit den bei normaler Kapazität hergestellten Aufnahmen (S. Abb. 5), so lässt sich feststellen, dass man die günstigsten Entladungsbedingungen bei dieser letzteren Kapazität gewinnt. Bei kleiner Kapazität erhält man nämlich eine grosse Anzahl von Hochspannungsfunken, die Energie wird folglich stark verteilt, und

Literatur S. 251.

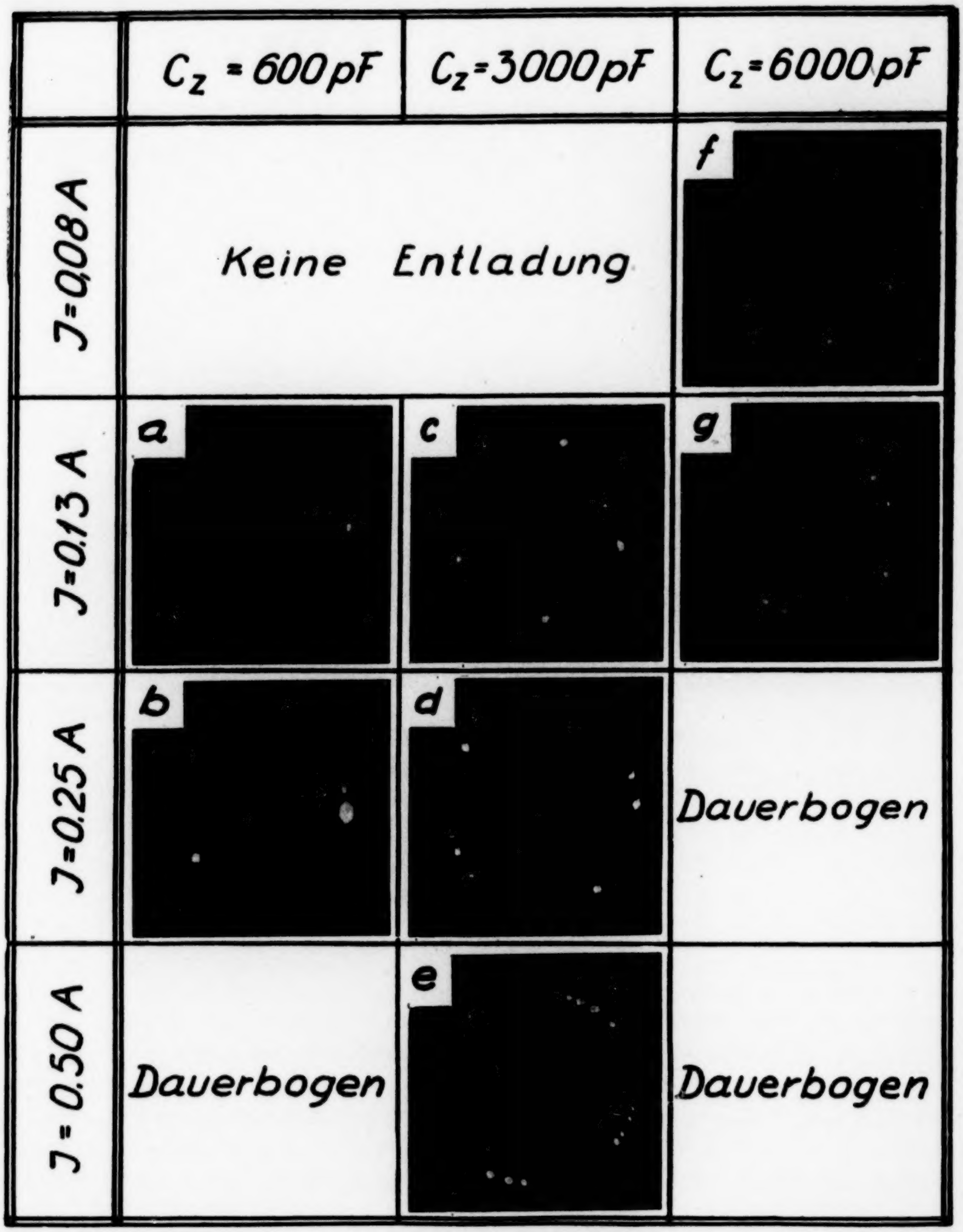

$C_z = 600 pF$
$C_z = 3000 pF$
$C_z = 6000 pF$
J = 0,08 A
J = 0.13 A
J = 0.25 A
J = 0.50 A
Keine Entladung
f
a
c
g
b
d
Dauerbogen
e
Dauerbogen
Dauerbogen

Abb. 5. Bei verschiedener Kapazität des TESLAkreises und bei wechselnder Ladestromstärke bereitete Taumelspiegel-Aufnahmen von Niederspannungsfunken. Die Anregungsbedingungen der einzelnen Lichtbilder:

a) $C_z = 600$ pF
$I = 0.13$ A
$R = 33\ \Omega$

b) $C_z = 600$ pF
$I = 0.25$ A
$R = 20\ \Omega$

c) $C_z = 3000$ pF
$I = 0.13$ A
$R = 330\ \Omega$

d) $C_z = 3000$ pF
$I = 0.25$ A
$R = 125\ \Omega$

e) $C_z = 3000$ pF
$I = 0.5$ A
$R = 30\ \Omega$

f) $C_z = 6000$ pF
$I = 0.08$ A
$R = 330\ \Omega$

g) $C_z = 6000$ pF
$I = 0.13$ A
$R = 20\ \Omega$

Gemeinsame Anregungsbedingungen: $I_a = 2.0$ A, $C = 10\ \mu$F, $L = 0.4$ mH, $U = 110$ V=, Mg-Elektroden N 6, $\Delta = 2.5$ mm, Belichtung der Aufnahmen: 1/25 sec demgemäss wird der Niederspannungsstrom nur schwierig übertragen. Obzwar der Widerstand des Ladekreises dabei weitgehend ausgeschaltet werden muss, entstehen die Zündungen bei kleiner Ladestromstärke nicht einmal in jeder Periode. Man erhält auch dann keine regelmässige Verteilung der Niederspannungsentladungen, wenn man den Widerstand soweit vermindert, dass man die Entstehung eines Dauerbogens zu befürchten hat. Es ist weiter auch nachteilig, dass der Durchschlag der Funken ausbleibt, wenn man die Entfernung der Elektroden über etwa $\Delta = 3$ mm vergrössert. Besitzt dagegen der TESLAkreis eine allzugrosse Kapazität, so entstehen per Halbperiode nur einzelne, aber recht lichtstarke Hochspannungsfunken. Die Anregung deren gelingt nur mit einer Stromstärke, die nicht kleiner als etwa $I_a = 2$ A ist. Die Entladungen des Niederspannungsstromes erscheinen trotzdem nicht völlig regelmässig: bald eine, bald zwei, sogar drei Zündungen sind per Halbperiode sichtbar, obzwar die durch die Kondensatorbatterie aufgenommene Ladestromstärke dabei verhältnismässig so klein ist, dass — wie man berechnen kann — die Kondensatoren vor der Entladung nicht stets vollkommen aufgeladen sind*. Die mitgeteilten Taumelspiegel-Aufnahmen lassen dies durch die ungleiche Grösse der einzelnen Funkenbilder ebenfalls vermuten. Es ist weiter bemerkenswert, dass die Ladestromstärke fast unverändert bleibt, wenn man die Grösse des in den Ladekreis eingeschaltetem Widerstandes verringert. Dies ist offenkundlich mit dem schon erwähnten Umstand in Zusammenhang, dass die Anregung der Hochspannungsfunken mit einem möglichst kleinen Primärstrom geschah. Die Kondensatoren des Entladekreises werden nämlich — wie es schon erörtert wurde — desto leichter gesättigt, je kleiner die Stromstärke verhältnismässig ist, mit welcher die Hochspannungsfunken angeregt werden.

Es benötigt nicht näher erörtert zu werden, welche technischen Vorteile entstehen, wenn ohne Gefährdung der Analysengenauigkeit gelingt, das Niederspannungsfunken-Gerät ausschliesslich mit Wechselstrom zu betätigen. Es geht aus den vorangehenden Versuchen hervor, dass die Vorbedingung dieses Bestrebens die entsprechende Anregung der Hochspannungsfunken ist. Man kann nämlich eine stets gleichmässige Entladung der Kondensatorbatterie nur dann erwarten, wenn die Zündungen nur in der Nähe der Scheitelpunkte der Netzperiode entstehen. Wie es vorangehend bewiesen wurde, erreicht man dies ohne Gebrauch eines mechanischen Stromunterbrechers, also am einfachsten, wenn man z.B. *bei einer Kapazität des* TESL*Akreises von 3000 pF den Hochspannungsstrom mit einem Primärstrom von 1.0 A und 110 V~ erzeugt und dabei die Zinkplatten des Funkenunterbrechers auf einen Abstand von 3.5 mm einstellt.* Die nachstehenden Untersuchungen sind bei genauem Einhalten dieser Versuchsverhältnisse durchgeführt.

Es war eine wichtige Sache, zuerst zu untersuchen, ob die Hochspannungs-

---

[*] Um eine Kondensatorbatterie von bei den obigen Versuchen gebrauchten Grösse, also von 10 μF Kapazität binnen 1/100 sec auf 110 V aufzuladen, ist eine Stromstärke von 0.11 A erforderlich.

Literatur S. 251.

zündungen im Vergleich zum Netzstrom in Fase wesentlich nicht verschoben sind. Dies geschah einfach mit Hilfe des Taumelspiegels in solcher Weise, dass in der beschriebenen Versuchsanordnung an Stelle der zur Erzeugung der Zeitmarke benutzten Glühlampe eine Glimmlampe angebracht wurde. Das durch den Taumelspiegel entworfene Bild der letzteren besteht nicht aus einem ununterbrochenen Lichtkreis, sondern aus mehreren hellen Kreisbogen, die durch gleichlange dunkle Strecken getrennt sind. Die letzteren entsprechen der Zeit, während derer die Spannung des Netzwechselstromes zum Aufrechthalten der Gasentladung nicht ausreicht, die Mittelpunkte der hellen Streifen kennzeichnen dagegen die Scheitelpunkte der Netzperiode. Man konnte beobachten, dass die TESLAfunken in Vergleich zu diesem Punkte symmetrisch verteilt erscheinen, dass also kein solcher Fasenunterschied vorhanden ist, welcher den Gebrauch des Netzwechselstromes als Ladestrom im Wege steht*.

Um die Eigenschaften des mit Wechselstrom betriebenen Niederspannungsfunkens näher zu untersuchen, wurden zuerst Taumelspiegel-Aufnahmen bereitet, die die Entladung so bei verschiedener Spannung, wie bei verschiedener Intensität des Ladestromes darstellen. (Siehe Abb. 6). Vergleicht man die bei gleicher Ladestromstärke bereiteten (nebeneinander stehenden) Lichtbilder, so kann man keinen nennenswerten Unterschied entdecken. Man kann demgemäss erwarten, dass *man den Charakter des emittierten Spektrums wohl mit der Kapazität und Selbstinduktion des Entladekreises, ferner mit der Intensität des Ladestromes verändern kann, nicht aber mit dessen Spannung.* Es ging weiter aus den Versuchen hervor, dass ganz schwache Ladeströme keinen Niederspannungsfunken hervorrufen, sie fliessen einfach durch den Kondensator ab. Die ersten, zeitlich unregelmässigen Entladungen werden bei einer Kondensatorkapazität von 10 μF durch eine Stromstärke von 0.25–0.28 A angeregt. Das mit einer Intensität von etwa 0.3 A angetriebene Gerät liefert eine Entladung, die unabhängig von der Spannung des Ladestromes im allgemeinen aus 1 + 1 Zündungen per Periode besteht. Vergrössert man die Stromstärke, so entstehen in jeder Periode durchgängig 2 + 2 Funken, und nur durch einen verhältnismässig grossen, nur durch einen fast einen Dauerbogen hervorrufenden Strom werden mehrere Entladungen angeregt. Beobachtet man die einzelnen Funkengruppen eingehender, so bemerkt man, dass die einzelnen Funken meistens nicht gleichgross sind. Im allgemeinen ist in jeder Halbperiode der erste stärker als der folgende**. Dieser wird also durch eine energiereichere Entladung hervorgerufen. Man hat demgemäss anzunehmen, dass die Kondensatoren vor jeder Zündung nicht stets auf die gleiche Spannung aufgeladen sind, wenn mehrere Entladungen in der Halbperiode entstehen. Man kann dabei befürchten, dass die Spannung, auf welche die Kondensatorbatterie vor den nach-

---

* Es gelang nicht, die obige Tatsache auf photografischem Wege zu dokumentieren, weil die Lichtstärke der Glimmlampe zur Bereitung einer Aufnahme nicht ausreichte.

** Der Taumelspiegel drehte sich während der Aufnahmen in mit der des Uhrzeigers übereinstimmende Richtung.

Literatur S. 251.

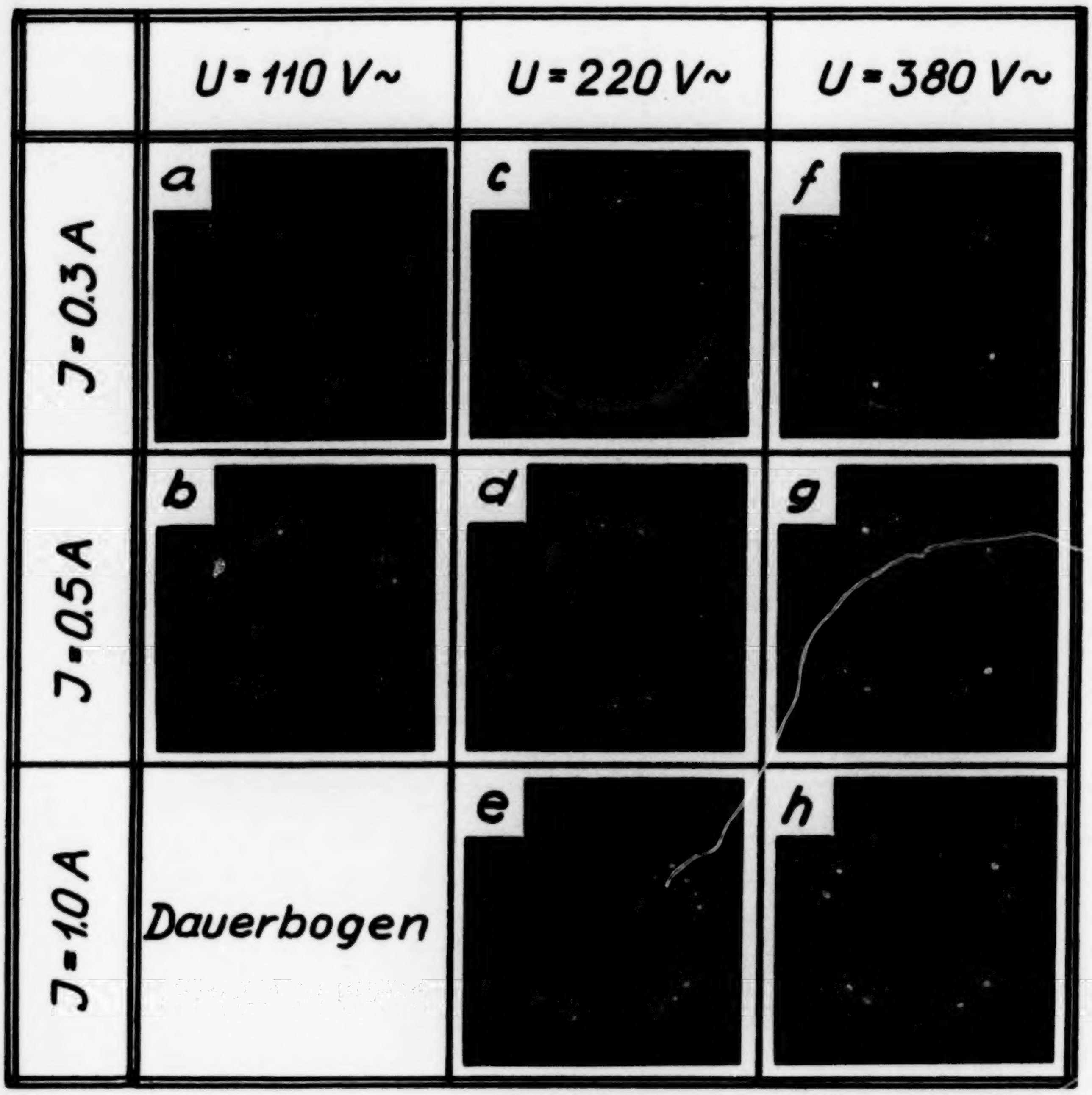


Abb. 6. Taumelspiegel-Aufnahmen von mit Wechselstrom verschiedener Intensität und Spannung angeregten Niederspannungsfunken. Die bei den einzelnen Lichtbildern benutzten Versuchsverhältnisse:

a) U = 110 V~
I = 0.3 A
R = 180 Ω

b) U = 110 V~
I = 0.5 A
R = 55 Ω

c) U = 220 V~
I = 0.3 A
R = 370 Ω

d) U = 220 V~
I = 0.5 A
R = 210 Ω

e) U = 220 V~
I = 1.0 A
R = 60 Ω

f) U = 380 V~
I = 0.3 A
R = 800 Ω

g) U = 380 V~
I = 0.5 A
R = 380 Ω

h) U = 380 V~
I = 1.0 A
R = 145 Ω

Sonstige Anregungsbedingungen: $I_a = 1.0$ A, $C = 10\ \mu F$, $L = 0.4$ mH, Al-Elektroden N 6 F 3 mm, $\Delta = 2.5$ mm. Belichtung der Aufnahmen 1/25 sec.

folgenden Entladungen aufgeladen wird, nicht immer gleich, sondern in gewissem Grade dem Zufall unterworfen ist, und dass so der Charakter des angeregten Spektrums ebenfalls in gewissem Masse zufällig und daher in möglicher Weise

Literatur S. 251.

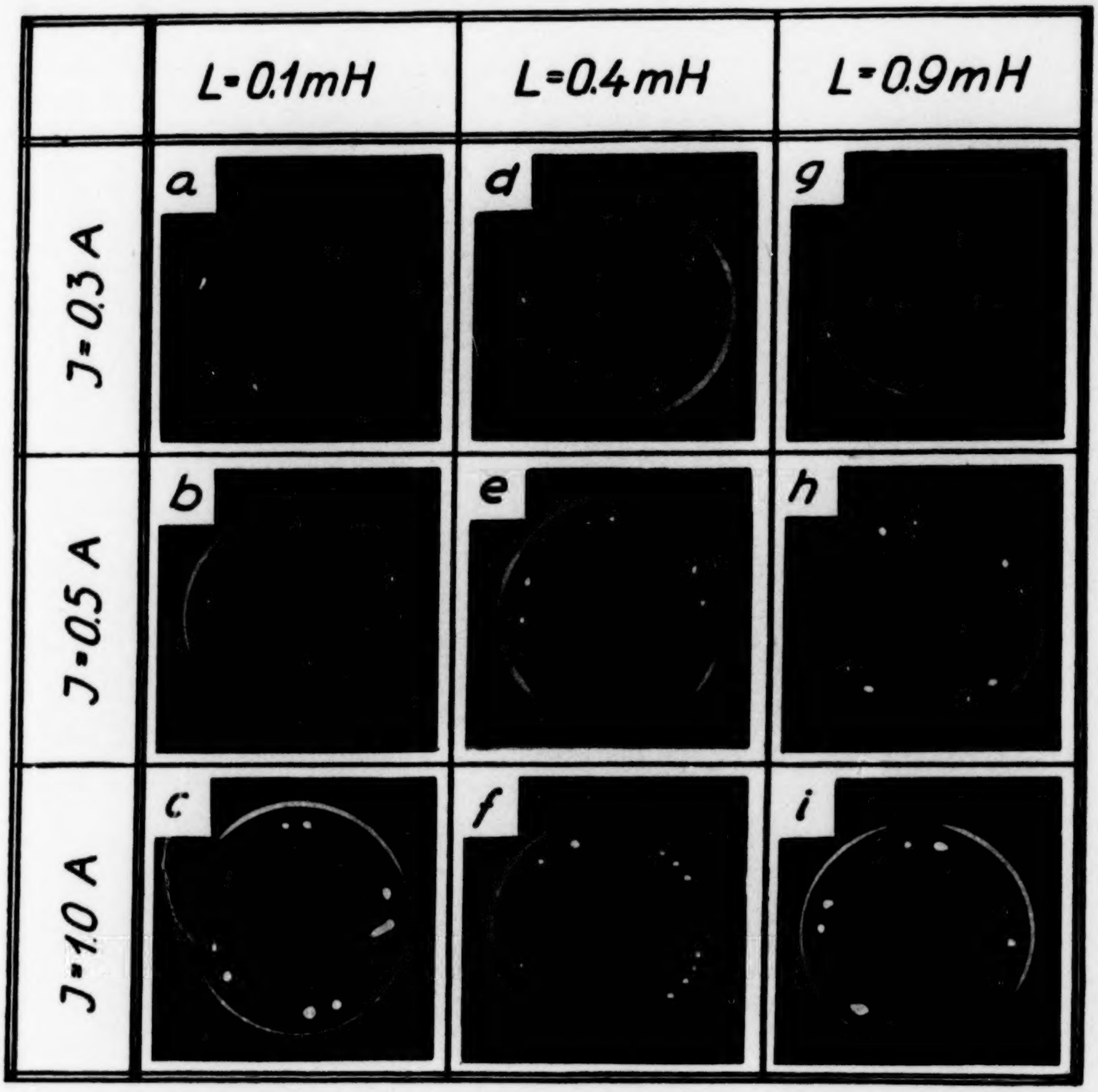


Abb. 7. Taumelspiegel-Aufnahmen von Niederspannungsfunken, die bei verschiedener Selbstinduktion des Entladekreises durch wechselnde Ladestromstärke angeregt wurden, und zwar:

a) L = 0.1 mH
I = 0.3 A
R = 400 Ω

b) L = 0.1 mH
I = 0.5 A
R = 230 Ω

c) L = 0.1 mH
I = 1.0 A
R = 55 Ω

d) L = 0.4 mH
I = 0.3 A
R = 370 Ω

e) L = 0.4 mH
I = 0.5 A
R = 210 Ω

f) L = 0.4 mH
I = 1.0 A
R = 60 Ω

g) L = 0.9 mH
I = 0.3 A
R = 350 Ω

h) L = 0.9 mH
I = 0.5 A
R = 210 Ω

i) L = 0.9 mH
I = 1.0 A
R = 70 Ω

Sonstige Anregungsbedingungen: E = 220 V∼, C = 10 μF, I_a = 1.0 A, Al-Elektroden N 6 F 3 mm, Δ = 2.5 mm. Belichtung der Aufnahmen 1/25 sec.

etwas veränderlich ist. Esbedarf demgemäss einer besonders eingehenden Untersuchung, ob man eine den Bedürfnissen der quantitativen Analyse entsprechend

Literatur S. 251.

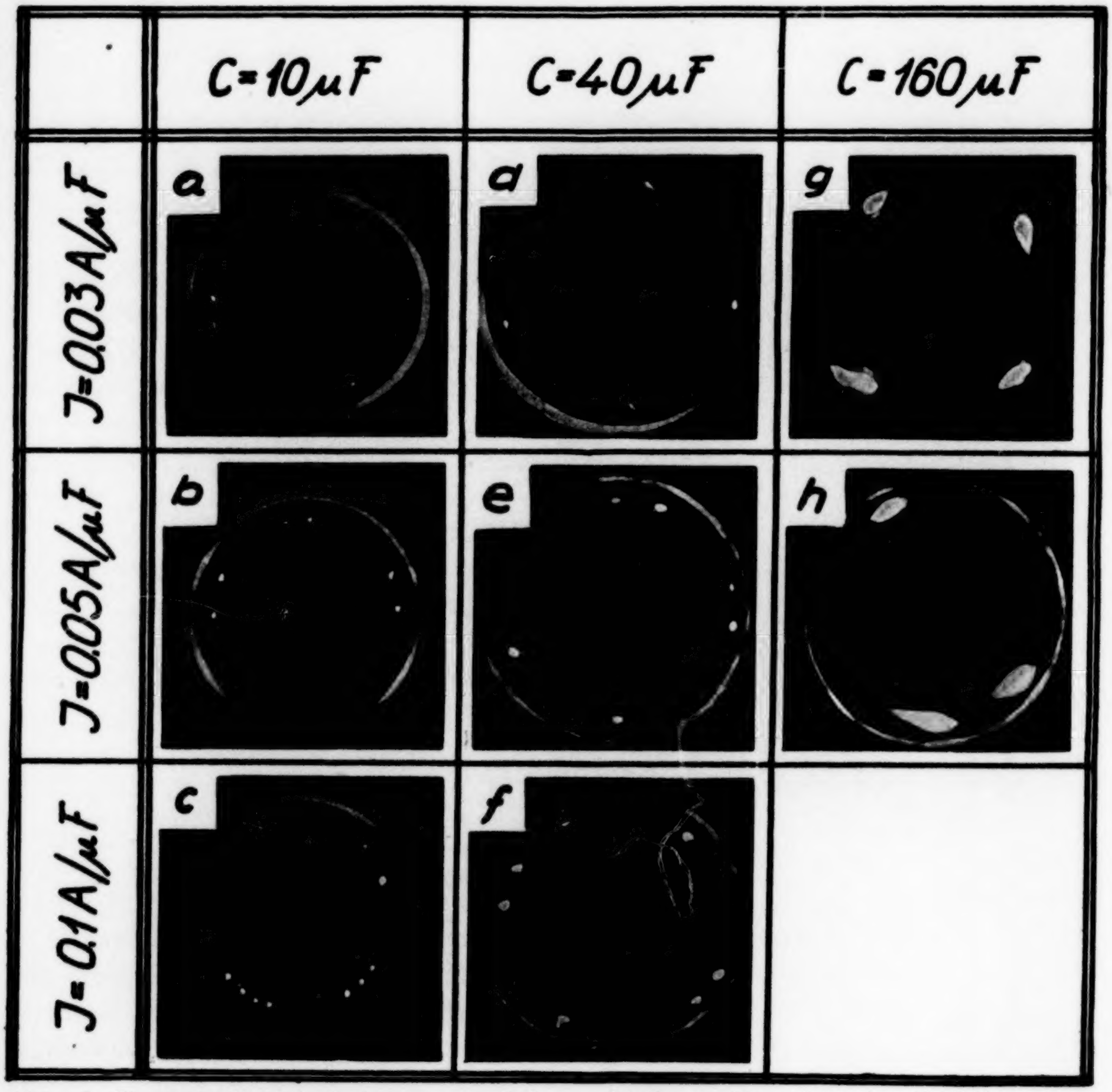


Abb. 8. Taumelspiegel-Aufnahmen von bei verschiedener Kapazität des Entladestromes durch übereinstimmende relative Ladestromstärken angeregten Niederspannungsfunken. Die bei den Bereiten der einzelnen Lichtbilder benutzten Versuchsverhältnisse waren:

a) C = 10 μF
I = 0.3 A
R = 370 Ω

b) C = 10 μF
I = 0.5 A
R = 210 Ω

c) C = 10 μF
I = 1.0 A
R = 60 Ω

d) C = 40 μF
I = 1.2 A
R = 120 Ω

e) C = 40 μF
I = 2.0 A
R = 65 Ω

f) C = 40 μF
I = 4.0 A
R = 20 Ω

g) C = 160 μF
I = 4.8 A
R = 30 Ω

h) C = 160 μF
I = 8.0 A
R = 4 Ω

Sonstige Anregungsbedingungen: E = 220 V∼, L = 0.4 mH, I_a = 1.0 A, Al-Elektroden N 6 F 3 mm, Δ = 2.5 mm. Belichtung: 1/25 sec.

gleichmässige Anregung erhält, wenn die Anzahl der Entladungen während der Netzperiode grösser als 1 + 1 ist. Es sei noch dies bezüglich bemerkt, dass diese Erscheinung nicht bloss die Eigenheit des mit Wechselstrom angeregten Niederspannungsfunkens ist, sondern dass sie auch beim Gebrauch von Gleichstrom auftritt, wie z.B. die in Abb. 5 usw. mitgeteilten Lichtbilder es auch beweisen. Es geht schliesslich aus den vorliegenden Versuchen noch hervor, dass man — wie man es auch zu erwarten hat — den Niederspannungsfunken mit einem umso grösseren Ladestrom anregen kann, je höher die Spannung des letzteren ist. Wird dagegen die Spannung des Ladestromes auf etwa 60 V∼ vermindert, so entstehen überhaupt keine Niederspannungsentladungen.

Die in Abb. 7 ersichtlichen Taumelspiegel-Aufnahmen sind teils bei steigender Grösse der Selbstinduktion des Entladekreises, teils bei zunehmender Intensität des Ladestromes bereitet. Die in Abb. 8 mitgeteilten Lichtbilder zeigen dagegen die zeitliche Verteilung der Niederspannungsfunken bei verschiedenen Kapazitäten des Entladekreises, bzw. bei übereinstimmender Grösse des Verhältnisses von Ladestromstärke zu Kondensatorkapazität. Wie es aus diesen Aufnahmen hervorgeht, *ist die Anzahl der während einer Periode der Netzfrequenz entstandenen Niederspannungsentladungen von der Selbstinduktion und Kapazität des Entladekreises unabhängig, sie wird bloss durch den auf die Einheit der Kondensatorkapazität fallenden Anteil der Ladestromstärke bedingt.* Das beschriebene Gerät liefert dabei eine Niederspannungsfunkenreihe, die im allgemeinen aus 2 + 2 Kondensatorentladungen per Netzperiode besteht. Eine grössere Anzahl von Entladungen entsteht nur dann, wenn der Vorschaltwiderstand fast völlig ausgeschaltet ist, dagegen ruft eine relative Ladestromstärke von etwa 0.03 A/μF eine Funkenfolge von nur 1 + 1 Entladungen hervor.

III. DREHSPIEGEL-UNTERSUCHUNGEN

Um die Art der Niederspannungs-Kondensatorentladungen näher kennen zu lernen, wurden in folgenden Versuchen die einzelnen Funken mit Hilfe eines Drehspiegels untersucht. Die horizontale, zur optischen Achse senkrecht liegende Funkenstrecke wurde zu diesem Zweck in den Brennpunkt einer Sammellinse von f = 80 mm gestellt. Die parallel gerichteten Strahlen fielen auf einen doppelten, also beiderseits spiegelnden Planspiegel von 30 × 55 mm Grösse, welcher an die Achse eines Synchronmotors mit einer Umdrehung von 3000 pro Minute so befestigt war, dass die spiegelnden Ebenen möglichst in der Mittellinie der Motorachse lagen. Oberhalb des Spiegels befand sich eine Lichtbildkamera mit einem ZEISS-TESSAR-Objektiv von 4.5 Lichtstärke und 250 mm Brennweite, welches so eingestellt war, dass man in einer von der Drehachse des Spiegels gemessenen Entfernung von 65 cm ein scharfes Bild des Funkens erhielt. Die Mattscheibe der Kamera war mit einer mit einem 25 × 90 mm grossen Schlitz versehenen Aluminiumplatte ersetzt. Die Photoplatte glitt während der Aufnahmen vor dieser Öffnung rasch vorbei. Die Bewegung der Kassette besorgte ein durch eine Rolle geführter Faden bzw. ein an dessen Ende befestigtes Gewicht von etwa 150 g. Zwei an die Aluminiumplatte befestigten Leisten dienten dabei als Führung der

Literatur S. 251.

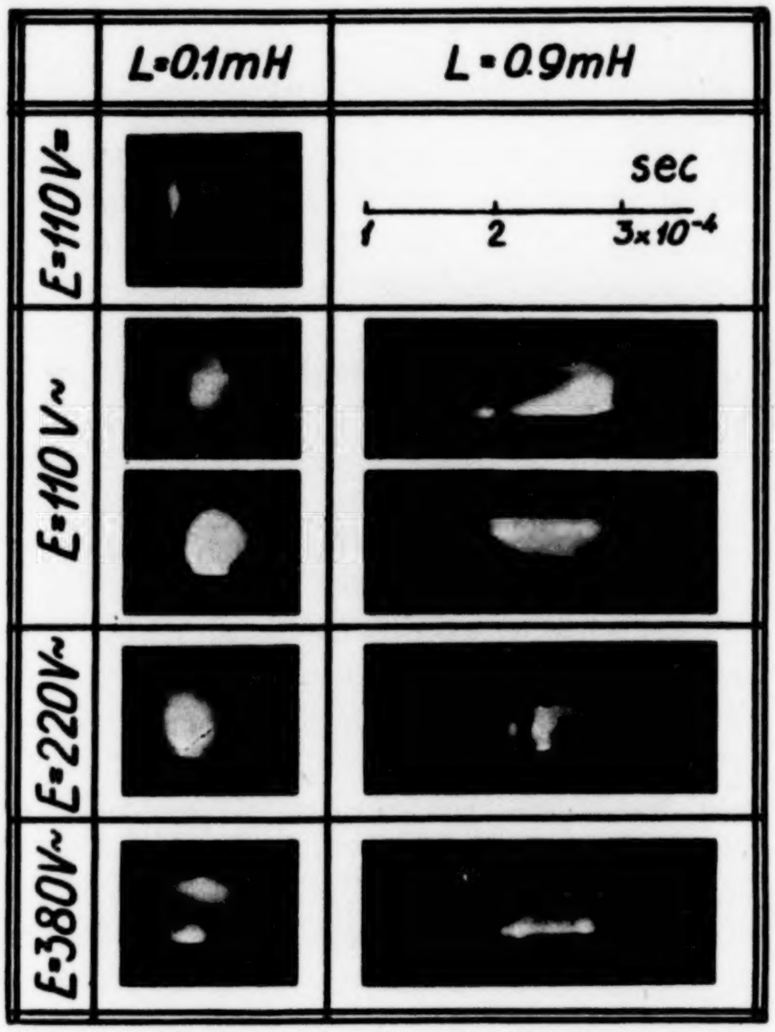


Abb. 9. Drehspiegelaufnahmen von Niederspannungsfunken bei Aluminium-Elektroden und bei einer Kondensatorkapazität von 10 μF, bzw. bei einer Ladestromstärke von 0.3 A. Sonstige Anregungsbedingungen:

a) U = 110 V=
L = 0.1 mH

b) U = 110 V∼
L = 0.1 mH

c) U = 110 V∼
L = 0.9 mH

d) U = 220 V∼
L = 0.1 mH

e) U = 220 V∼
L = 0.9 mH

f) U = 380 V∼
L = 0.1 mH

g) U = 380 V∼
L = 0.9 mH

Kassette. Die Länge der Aluminiumplatte war so bemessen, dass sich die Photoplatte vor, bzw. nach der Belichtung, in völlig bedecktem Zustande befand. Als Photomaterial wurden "Agfa-Isochromplatten" von 9 × 12 cm Format verwendet. Man kann berechnen, dass unter den mitgeteilten Versuchsverhältnissen eine Entfernung von 1 mm auf der Photoplatte einer Zeitspanne von etwa $5 \cdot 10^{-6}$ sec entspricht.

Eine Anzahl von in oben beschriebener Weise bereiteten Funkenbilder ist in Abb. 9 ersichtlich. Vergleicht man diese Aufnahmen mit den Drehspiegelbildern der mit Hilfe des FEUSSNERschen Apparates erzeugten Funken[5], so wird offenkundig, dass die Strahlungsvorgänge in beiden Fällen sich wesentlich nicht unterscheiden. Man kann ebenfalls drei verschiedene Leuchterscheinungen wahrnehmen: 1. eine helle Lichtlinie zu Beginn des Funkens; 2. leuchtende Dampfausbrüche aus den Elektroden; und 3. nachleuchtende Wolken. Die letzteren sind aber oft so hell, dass sie die Dampfausbrüche überstrahlen. Sie leuchten desto länger nach, je grösser die Selbstinduktion und die Kapazität des Entladekreises sind. Einige Aufnahmen liessen dabei deutlich erkennen, dass die Dampfausbrüche aus den Elektroden ebenfalls desto später erlöschen, je grösser die Selbstinduktion ist. Diese Zeitspanne dauert so bei dem FEUSSNERschen wie bei dem Niederspannungsfunken ungefähr gleich lang, also jenach der Grösse der Selbstinduktion in dem Entladekreis etwa $0.5 \cdot 10^{-4}$–$2 \cdot 10^{-4}$ sec lang. Bemerkenswert ist aber der Unterschied, dass die Anzahl der Dampfausbrüche dabei bei dem Niederspannungs-

Literatur S. 251.

funken bedeutend weniger ist, dass sie also sich langsamer wiederholen, als bei den FEUSSNERschen Funken. Die letztere Erscheinung steht offenkundig mit dem Umstand in Zusammenhang, dass die Frequenz des entstehenden Wechselstromlichtbogens infolge der bedeutend grösseren Kapazität des Entladekreises kleiner ist. Es ist interessant dabei, dass man wegen der verhältnismässig niederen Ladespannung der Kondensatorbatterie ($U = 110, 220$, bzw. 380 V) eine öftere Wiederholung der periodischen Stromübergänge, also der Dampfausbrüche überhaupt nicht erwarten dürfte*. Die Drehspiegelaufnahmen der mit einem Strom von verschiedener Spannung angeregten Niederspannungsfunken-Entladungen zeigen dabei keinen wesentlichen Unterschied.

IV. SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Man erhält bezüglich auf die Eigenschaften des Niederspannungsfunkens natürlich die wichtigsten Erkenntnisse, wenn man untersucht, dass die Änderungen der Anregungsbedingungen den Charakter des emittierten Spektrums in welcher Weise beeinflussen. Um dies festzustellen, wurden bei verschiedener Kapazität und Selbstinduktion des Entladekreises, bei verschiedener Intensität und Spannung des Ladestromes, bzw. bei wechselnder Entfernung der Elektroden Spektralaufnahmen bereitet. Es kamen dabei mit Rücksicht auf die wichtige Anwendung der spektrographischen Methoden in der Leichtmetallanalysen Aluminiumelektroden zur Verwendung. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. 2–5 durch die zum Charakterisieren von Aluminiumspektren meistens benutzten Schwärzungsunterschiede der mittels eines Stufenfilters von 100/20/4% geschwächten Linien Al II 2816 (2. Stufe)/Al I 3064 (1. Stufe) angegeben. Es sind gleichzeitig die Lichtstärken der verschiedenen Entladungen in solcher Weise mitgeteilt, dass die Lichtstärke der durch den FEUSSNER-Funkenerzeuger bei einer Kapazität von 3000 cm und bei einer Selbstinduktion 0 produzierten Funkenentladung als Einheit betrachtet wurde.

Die Aufnahmebedingungen der zur Messung benutzten Linien waren die folgenden: Es kam ein Quarzspektrograph Qu 12 von ZEISS mit einer auf 0.03 mm eingestellten Spaltbreite, mit einem Stufenfilter 100/20/4% und mit einer auf 2900 Å eingestellten Zwischenabbildung mit offener Zwischenblende zur Verwendung. Um entsprechend lange Belichtungszeiten zu erhalten, wurde ferner das Licht mittels eines Quarzgraufilters von einer 30%igen Durchlässigkeit geschwächt, wenn die Lichtstärke der Entladung etwa 25 mal grösser war als die des FEUSSNER-Funkens. Die angewandten Elektroden waren aus Hüttenaluminium gegossene

---

* Die Anzahl der hochfrequenten Perioden ist nämlich nach einer von H. KAISER UND A. WALLRAFF (a.a.O.) abgeleiteten Gleichung bei reiner Funkendämpfung $p = \frac{U_c - U_z}{4\,U_b}$, wo U_c die Ladespannung des Kondensators, U_z die zur Wiederzündung des Lichtbogens notwendige Spannung und U_b die Brennspannung des letzteren (etwa von der Grössenordnung 50 V) bedeuten.

Stäbe von 6 mm Durchmesser, die vor jeder Benutzung durch Drehen in solcher Weise verjüngt wurden, dass eine Funkenfläche von 3 mm ø entstand. (Also Elektrodenform N 6 F 3 mm). Die Aufnahmen wurden auf Platten "Agfa Spektral gelb extra hart" von Format 9 × 24 cm bereitet, wobei sie in vier Streifen von der Grösse 6 × 9 cm geschnitten zur Anwendung gelangen. Man konnte so die 28 verschieden angeregten Spektren auf eine Photoplatte vereinigen. Die vier Teile der einzelnen Platten wurden stets gleichzeitig entwickelt. Sämtliche benutzten Platten stammten ferner aus derselben Packung, und sie wurden stets in streng gleicher Weise behandelt. Es stand aber nur eine ziemlich veraltete Emulsion zur Verfügung, und die Aufnahmen waren so nicht schleierfrei.

Die Lichtstärke der verschiedenen Entladungen wurden mit Hilfe eines Selen-Sperrschichtelementes bestimmt, welches von der Lichtquelle immer genau in einem Entfernung von 140 mm stand und, um fremdes Licht fernzuhalten, mit einem Rohr aus schwarzem Papier umgeben war. Der Ausschlag eines angeschlossenen Lichtzeigergalvanometers mit einer Empfindlichkeit von $3.5 \cdot 10^{-9}$, bzw. $3.5 \cdot 10^{-8}$ A pro Skalenteil diente als Mass der Lichtstärke, wobei der durch den FEUSSNER-Funken bei C = 3000 cm und L = 0 cm verursachte Galvanometerausschlag als Einheit betrachtet wurde. Um die Schwankungen des Zeigers auszugleichen wurden die Klemmen des Galvanometers mit einem Kondensator von 2 μF Kapazität überbrückt. Da die Lichtstärke während des Abfunkens nachlässt, wurden die Galvanometerausschläge in Zeitpunkten abgelesen, die mit der beendeten Vorfunk- und Expositionszeiten der entsprechenden Aufnahmen übereinstimmten. Die Mittelwerte dieser Ablesungen sind in Tab. II–V angegeben.

TABELLE II

DIE ÄNDERUNG DES SPEKTRALCHARAKTERS (ΔS) UND DER LICHTSTÄRKE (J) MIT DER KAPAZITÄT UND SELBSTINDUKTION DES ENTLADEKREISES. (ÜBRIGE VERSUCHSVERHÄLTNISSE: U = 220 V~, I = 0.03 A/μF, Δ = 2.5 mm)

Selbst-induktion		Kapazität			
		20 μF	40 μF	80 μF	160 μF
0.1 mH	ΔS =	+ 4 ± 0.5	+ 4 ± 1.4	0 ± 1.5	— 5 ± 1.3
	J =	5	15	29	68
0.4 mH	ΔS =	— 5 ± 0.9	— 3 ± 1.6	— 4 ± 1.0	— 13 ± 0.9
	J =	3	13	25	69
0.9 mH	ΔS =	— 12 ± 1.1	— 7 ± 0.9	— 17 ± 0.3	— 27 ± 0.
	J =	3	14	25	70

Es geht aus den in Tab .II zusammengefassten Versuchsergebnissen hervor, dass die ΔS-Werte, also die Schwärzungsdifferenzen der Linien Al II 2816 (2. Stufe)/Al I 3064 (1. Stufe) mit zunehmender Grösse der eingeschalteten Kapazität und jener der Selbstinduktion des Entladekreises im allgemeinen negativer werden, dass also

Literatur S. 251.

Al II im Verhältnis zu Al I schwächer, folglich das Spektrum bogenmässiger wird. Die Änderung mit der Kapazität erfolgt aber nicht gleichmässig. Die ΔS-Werte geben bei C = 40 μF ein Maximum, welche Erscheinung desto ausgeprägter zum Vorschein kommt, je grösser die Selbstinduktion des Entladekreises ist. Es ist weiter auffallend, dass man einen bestimmten Spektralcharakter ebenso durch die Vergrösserung der Kapazität wie durch die der Selbstinduktion hervorrufen kann, wobei die Wirkung der letzteren bedeutender erscheint. (Siehe die ΔS-Werte bei C = 160 μF, L = 0.1 mH und C = 20 μF, L = 0.4 mH, bzw. C = 160 μF, L = 0.4 mH und C = 20 μF, L = 0.9 mH). Es ist folglich zweifellos, dass zwischen dem Spektralcharakter und Kapazität bzw. Selbstinduktion des Entladekreises keine einfache Beziehung vorhanden ist. Dasselbe gilt so auch von der grössten Entladestromstärke und von der Dauer der Einzelentladungen, wie es beim Vergleich der Tabellen I und II deutlich hervorgeht. Es ist folglich nicht völlig stichhaltig, wenn man behauptet, dass das Spektrum beim Niederspannungsfunken mit zunehmender Entladestromstärke, bzw. mit abnehmender Dauer der Einzelentladung *immer* funkenähnlicher wird[6].

Beobachtet man in Tab. II die Änderung der J-Werte, so wird die Regelmässigkeit offenkundig, dass die Lichtstärke des Niederspannungsfunkens mit der Kapazität des Entladekreises stark zunimmt, dagegen von der Selbstinduktion desselben praktisch nicht beeinflusst wird. Man erhält dabei bei eine Kapazität von C = 80 μF und C = 160 μF eine so intensive Entladung, dass man das emittierte Licht bedeutend (mindestens auf 30%) schwächen muss, damit man zweckdienlich lange Belichtingszeiten erhält.

TABELLE III

DIE ÄNDERUNG DES SPEKTRALCHARAKTERS (ΔS) UND DER LICHTSTÄRKE (J) MIT DER SPANNUNG DES LADESTROMES UND MIT DER KAPAZITÄT DES ENTLADEKREISES. (ÜBRIGE VERSUCHSVERHÄLTNISSE: L = 0.4 mH, I = 0.03 A/μF, Δ = 2.5 mm)

Spannung des Ladestromes		Kapazität			
		20 μF	40 μF	80 μF	160 μF
110 V~	ΔS =	− 4 ± 0.8	− 3 ± 0.9	− 9 ± 0.8	− 15 ± 1.6
	J =	4	13	25	70
220 V~	ΔS =	− 5 ± 0.9	− 3 ± 1.6	− 4 ± 1.0	− 13 ± 0.9
	J =	3	13	25	69

Die Tab. III gibt einen Beweis dafür, dass die spektrale Eigenart des Niederspannungsfunkens sich nur unwesentlich, und die Lichtstärke der Entladung sich überhaupt nicht verändert, wenn man die Spannung des Ladestromes von 110 V auf 220 V verdoppelt. Diese Beobachtung besitzt deshalb eine praktische Bedeutung, weil man so zu erwarten hat, dass die Schwankungen der Netzspannung beim Gebrauch dieser Anregung die Analysenergebnisse nicht beeinflussen werden.

Literatur S. 251.

So der Spektralcharakter, wie die Lichtstärke der Entladung werden dagegen durch den Abstand der Elektroden stark beeinflusst, und zwar der erstere wird desto bogenartiger, bzw. die zweite desto intensiver, je grösser die Entfernung ist. (Siehe Tab. IV). Bei den quantitativen Analysen wird es daher erforderlich, die Elektroden stets mit grösster Genauigkeit in gleicher Weise einzustellen.

TABELLE IV

DIE ÄNDERUNG DES SPEKTRALCHARAKTERS (ΔS) UND DER LICHTSTÄRKE (J) MIT DEM ABSTAND DER ELEKTRODEN UND MIT DER KAPAZITÄT DES ENTLADEKREISES. (ÜBRIGE VERSUCHSVERHÄLTNISSE: $L = 0.4$ mH, $I = 0.04$ A/μF, $U = 220$ V$\sim$)

Elektrodenentfernung		Kapazität			
		20 μF	40 μF	80 μF	160 μF
1.2 mm	$\Delta S =$	$+6 \pm 0.7$	-1 ± 1.0	-8 ± 0.9	-9 ± 1.8
	$J =$	5	10	23	26
3.6 mm	$\Delta S =$	-13 ± 1.1	-13 ± 0.9	-16 ± 1.4	-20 ± 1.2
	$J =$	8	24	42	85

Man konnte mit einer Ladestromstärke von $I = 0.03$ A/μF bei einer Elektrodenentfernung von $\Delta = 3.6$ mm eine stetige Niederspannungsfunkenentladung nicht anregen.

Die Taumelspiegelaufnahmen beweisen es, dass bei einer Ladestromstärke von $I = 0.03$ A/μF stets nur eine Kondensatorentladung per Halbperiode des Netzwechselstromes entsteht. Vergrössert man die Stromstärke, so wächst die Anzahl deren und es war zu erwarten, dass das emittierte Spektrum seinen Charakter verändert. Man kann aber aus den in Tab. V mitgeteilten Versuchsergebnissen bezüglich der Änderung der spektralen Eigenart keine Gesetzmässigkeit ableiten. Die ΔS-Werte werden mindestens anscheinend mit zunehmender Ladestromstärke bald kleiner, bald grösser. Diese Erscheinung lässt sich nur so erklären, dass sie die Folge eines überlagerten, unbekannten und so unberücksichtigten Umstands ist. Man konnte z.B. beim Gebrauch von hohen Ladestromstärken beobachten, dass die Elektroden sich enorm erwärmen. Das Aluminium kommt sogar bei einer Kapazität von $C = 160$ μF und bei einer Ladestromstärke von 0.06 A/μF zum Schmelzen. Die Länge der Funkenstrecke vergrössert sich hierdurch natürlich rein zufallsmässig und der Charakter der anscheinend unter gleichen Versuchverhältnissen angeregten Spektren zeigt sehr grosse Unterschiede. (Die zwölf parallelen ΔS-Bestimmungen lieferten sogar einen mittleren Fehler der Einzelbestimmungen von der Grösse ± 24!). Es ist daher mindestens bei den Leichtmetallanalysen ratsam, bei der quantitativen Anwendung des Niederspannungsfunkens als Regel zu betrachten, dass man *im allgemeinen nur eine Anregung verwendet, die eine Funkenfolge von 1 + 1 Entladungen per Netzperiode hervorruft.* Diese mit Hilfe von Aluminiumelektroden gewonnene Erfahrung schliesst aber natürlich nicht aus, dass man z.B. bei schwerschmelzenden Metallen eventuell eine Anregung mit häufigeren Entladungen zweckdienlich nicht anwenden könnte.

Literatur S. 251.

TABELLE V

DIE ÄNDERUNG DES SPEKTRALCHARAKTERS (ΔS) UND DER LICHTSTÄRKE (J) MIT RELATIVER LADESTROMSTÄRKE UND MIT DER KAPAZITÄT DES ENTLADEKREISES. (ÜBRIGE VERSUCHSVERHÄLTNISSE: $L = 0.4$ mH, $U = 220$ V∼, $\Delta = 2.5$ mm)

Ladestromstärke		Kapazität			
		20 μF	40 μF	80 μF	160 μF
0.03 A/μF	$\Delta S =$	— 5 ± 0.9	— 3 ± 1.6	— 4 ± 1.0	— 13 ± 0.9
	$J =$	3	13	25	69
0.06 A/μF	$S =$	0 ± 1.3	— 10 ± 1.2	— 2 ± 1.4	— 23 ± 6.6
	$J =$	14	27	73	90

Die Versuchsergebnisse zusammenfassend kann man feststellen, dass *die Entladungen des Niederspannungsfunkens mit zunehmender Grösse der Elektrodenentfernung und mit der der Selbstinduktion des Entladekreises immer bogenförmiger werden. Eine Steigerung der Kondensatorkapazität ruft die gleiche Erscheinung nur bei grösseren Kapazitäten hervor. Die Spannung des Ladestromes beeinflusst den Spektralcharakter praktisch nicht. Der Einfluss der relativen Ladestromstärke ist nicht eindeutig. Stromstärken, die zur übermässigen Erwärmung der Elektroden führen, sind ungünstig. Die Lichtstärke der Entladungen ist im Vergleich zu der des* FEUSSNER-*Funkens sehr gross. Sie wächst mit der Kapazität der Kondensatorbatterie, mit der Ladestromstärke und mit der Elektrodenentfernung bedeutend. Die Selbstinduktion des Entladekreises und die Spannung der Ladestromstärke sind diesbezüglich belanglos. Die grosse Lichtstärke besitzt insofern eine praktische Bedeutung, dass hierdurch die Vorfunk- und die Belichtungszeiten und so die Dauer der Analysen stark verkürzt werden.*

Durchsieht man weiters die in Tab. II–V zusammengestelten Versuchsergebnisse, so lässt sich feststellen, dass die ΔS-Werte bei der Niederspannungsfunken-Anregung zwischen + 5 und — 27 liegen. Der FEUSSNER-Funkenerzeuger liefert dagegen bei analogen Versuchsverhältnissen Spektren, die bei einer eingeschalteten Selbstinduktion von $L = 80000$ cm und Kapazität von $C = 600$ cm einen Schwärzungsunterschied von $\Delta S = -11 \pm 1.0$, bzw. bei $L = 0$, $C = 3000$ cm, dagegen eine Differenz von $\Delta S = +49 \pm 0.5$ aufweisen! *Die mittels des Niederspannungsfunkens angeregten Spektren sind also im allgemeinen bedeutend bogenmässiger als die mit dem* FEUSSNER-*Apparat erzeugten. Die Möglichkeit einer Veränderung der spektralen Eigenart ist aber dabei wesentlich geringer. Man kann — mindestens beim Atmosphärendruck — ausgesprochenfunkenmässige Spektren überhaupt nicht anregen.* Dies schliesst aber natürlich noch nicht aus, dass man die Niederspannungsfunken-Anregung bei quantitativen Analysen nicht mit besten Erfolg anwenden könnte. Bei atmosphärem Druck betätigt wird sie voraussichtlich mindestens gleichgute Dienste leisten wie der Abreissbogen. Die Versuche werden diesbezüglich fortgesetzt.

Literatur S. 251.

Es sei uns gestattet, auch an dieser Stelle der Leitung der Ungarischen Schwerindustrie-Zentrale und der Direktion der Manfred Weiss Werke, insbesondere dem Herrn Dir. Prof. A. Geleji unseren besten Dank für die bereitwillige Unterstützung unserer Versuche auszusprechen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde mit Hilfe von Taumelspiegel-, Drehspiegel- und Spektralaufnahmen systematisch untersucht, in welcher Weise die Veränderung der Versuchsverhältnisse (die der Anregung des Hochfrequenzstromes, die der Selbstinduktion, bzw. Kapazität des Entladekreises, die der Intensität und Spannung des Ladestromes, ferner die des Elektrodenbestandes) den Charakter der Niederspannungsfunkenentladung beeinflusst. Es wurde dabei festgestellt, dass man, auch ohne Gebrauch eines mechanischen Unterbrechers als Ladestrom nicht nur Gleich-, sondern auch Wechselstrom verwenden kann, wenn man bei der Erzeugung des Hochfrequenzstromes eine entsprechend dimensionierte Versuchsanordnung benutzt.

SUMMARY

With the help of mobile and rotating mirrors and spectrophotography, a systematic study has been made of the various factors which may influence the nature of the discharge of low tension sparks: change of high frequency current, self-induction, capacity of the discharge circuits, intensity and tension of current, as well as the distance between the electrodes.

It is shown that even without a mechanical interrupter, it is possible to use not only direct current, but also alternating current, if, in the case of high-frequency current, a suitable device is used.

RÉSUMÉ

A l'aide de miroirs mobiles et tournants et par la photographie spectrale, il a été fait une étude systématique des divers facteurs pouvant influencer le caractère de décharge des étincelles à basse tension: changement du courant à haute fréquence, self-induction, capacité des circuits de décharges, intensité et tension du courant, ainsi que la distance entre les électrodes.

On démontre que même sans interrupteur mécanique, on peut employer non seulement le courant continu, mais aussi le courant alternatif, si l'on utilise dans le cas des courants à haute fréquence un dispositif approprié.

LITERATUR

[1] *Z. Metallkunde*, 30 (1938) 213; *Spectrochim. Acta*, 1 (1940) 424; *Z. Metallkunde*, 33 (1941) 267.

[2] K. Pfeilsticker, *Z. Elektrochem.*, 43 (1937) 718.

[3] A. Schöntag, *Beiträge zur quantitativen Spektralanalyse Diss.*, München, Techn. Hochschule, 1936.

[4] *Z. Metallkunde*, 33 (1941) 267.

[5] Siehe H. Kaiser und A. Wallraff, *Annalen Physik.*, 5. Folge, 34 (1939) 297.

[6] Vergl. K. Pfeilsticker, *a.a.O.*

Eingegangen, den 9. Juni 1948

DOSAGES POLAROGRAPHIQUES DU COBALT ET DU FER A L'AIDE DE NOUVELLES SOLUTIONS DE BASE AU TRILON

par

P. SOUCHAY ET J. FAUCHERRE

Laboratoire d'Enseignement pratique de Chimie. Faculté des Sciences de Paris (France)

INTRODUCTION

Les solutions de base utilisées en polarographie ont un double but:

1. Fournir un milieu convenable pour l'obtention de vagues bien nettes (donc faciles à mesurer) et proportionelles, du moins dans un large intervalle, à la concentration de la substance à doser.

2. Permettre, en complexant inégalement les divers ions de la solution étudiée, de séparer les vagues de ceux d'entre eux que nous voulons doser, alors que le dosage serait impossible dans un milieu non approprié, où ces vagues interféreraient avec celles d'autres substances de potentiels de dépôt trop voisin. Voici deux exemples caractéristiques:

a. Un mélange de sels de Ni et Co donne une vague unique dans les conditions ordinaires (par exemple dans KCl $\frac{N}{10}$, E ½[*] = 1.10 pour Ni; 1.20 pour Co) par contre, en présence de sulfocyanures, nous obtenons deux vagues distinctes, car E ½ = 0.70 pour Ni et 1.03 pour Co).

b. Soit à doser le Cd en présence d'une forte quantité de cuivre dans les conditions ordinaires (par exemple NO_3K 1 M), ces 2 métaux donnent bien 2 vagues parfaitement distinctes (E ½ = 0 pour Cu, et 0.59 pour Cd), néanmoins le dosage de petites quantités de Cd est malaisé: car si nous opérons à forte sensibilité, le spot du galvanomètre sort des limites de l'échelle, à cause de la forte concentration en cuivre, et à faible sensibilité la vague du Cd est petite (puisqu'il est en faible quantité), donc impossible à mesurer avec précision. Si, par contre, nous opérons en milieu cyanuré, le Cu s'y trouve tellement complexé qu'il ne se dépose plus, nous pourrons donc isoler la vague du Cd (E ½ = 1.2 environ) et la mesurer avec précision.

---

[*] Suivant un usage répandu, E ½ désigne le potentiel de demi-vague par rapport à l'électrode à calomel saturée.

Bibliographie p. 261.

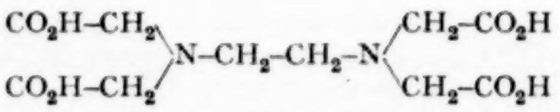
Si, d'ailleurs, une substance se révèle trop gênante, particulièrement lorsqu'elle se trouve en trop gros excès, nous aurons toujours la ressource de séparations préalables par voie chimique, mais nous utiliserons ce moyen au minimum, sous peine de nuire à la rapidité et à l'élégance de la méthode polarographique, qui en sont les qualités essentielles.

Ainsi, pour diverses solutions de base, l'ordre des potentiels de dépôt des divers ions ne sera pas le même, ce qui permettra d'approprier leur choix à chaque cas particulier qui nous sollicite, et l'idéal serait de pouvoir disposer d'un nombre suffisant de celles-ci afin que l'analyste puisse résoudre rapidement tout problème exigeant le dosage d'un ou plusieurs ions sans être gêné par la présence des autres. A l'heure actuelle, le problème n'est pas résolu dans son entité parce que les cas particuliers sont trop nombreux, mais il est fort avancé; les solutions de base ordinairement employées, et répondant à des buts différents les uns des autres sont constituées par: des sels neutres (chlorures, nitrates, perchlorates) ou les acides correspondants; des bases fortes (dosage des métaux à hydroxydes solubles en milieu alcalin: Pb, Zn, Sn^{+2}); de l'ammoniaque (ou éthanolamine, pyridine); des cyanures (dosages en présence de Cu ou Zn qui dans ce milieu ne se déposent pas); des acides alcools ou leurs sels (citrates, tartrates, lactates) etc. . . En général, une solution de base nouvelle sera la bienvenue si les divers ions s'y déposent dans un ordre différent de l'ordre habituellement rencontré chez les autres, car elle permettra obligatoirement de résoudre des problèmes nouveaux.

En particulier, il apparaît clairement que pour un ion donné, la solution de base la plus souhaitable sera celle par laquelle il se réduira au potentiel le moins négatif possible, car c'est là qu'il aura le moins de chances d'être gêné par les vagues des autres ions. C'est ainsi que KOLTHOFF-WATTERS[8] ont trouvé une ingénieuse méthode de dosage du Mn: alors que la vague $Mn^{+2} \rightarrow Mn$ a lieu au-dessus de $1.4^{\underline{V}}$ et que son dosage se trouve gêné par la présence des vagues des ions moins négatifs s'ils se trouvent en forte concentration, ces auteurs ont pu oxyder par PbO_2 le Mn à l'état trivalent, en milieu pyrophosphorique, et la vague $Mn^{+3} \rightarrow Mn^{+2}$ se forme aux potentiels positifs (inférieurs à $0^{\underline{V}}$), fait d'une utilité indéniable.

I. GÉNÉRALITÉS SUR LES SOLUTIONS DE BASE AU TRILON B

Des travaux récents[2, 3, 13] ont mis en évidence le remarquable pouvoir complexant du Trilon A et surtout du Trilon B



$$(CO_2H-CH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2-CO_2H)_2$$

pouvoir s'étendant même aux ions alcalinoterreux et, dans une certaine mesure, aux alcalins.

Nous avons pensé trouver là des auxiliaires précieux pour le but que nous recherchions, d'autant plus que, dans un secteur assez voisin*, les solutions de triéthanolamine en milieu alcalin avaient donné à WOLFSON[14] et JESSOP[6] des résultats encourageants. Au sujet du comportement des trilons, PFEIFFER-OFFERMANN[12] ont prouvé polarographiquement le caractère complexe des combinaisons de Ca ou Cu, mais ne donnent aucun détail. Nous avons recherché, comment se comportaient, au polarographe, un certain nombre d'ions en présence de trilon B**.

Nous avons utilisé 2 milieux différents:***

a. Solution 1 M en CO_3K_2, $\frac{M}{10}$ en Trilon, (p_H voisin de 9.5).

b. Solution 2 M en acétate de sodium et $\frac{M}{10}$ en Trilon.

Dans tous les cas, la concentration en atome métallique était voisine de $4 \cdot 10^{-3}$.

Voici quelques résultats:

1. Les valeurs de E ½ sont plus élevées dans la solution a, plus alcaline, exemples: $Cu^{+2} \rightarrow Cu$: 0.39 (b), 0.50 (a); Bi: 0.70 (b), 0.78 (a); Ti donne lieu à une vague dans b (E ½ = 0.53), mais non dans a; UO_2^{+2} présente une vague de forme parfaite dans b (E ½ = 0.41), mais mal conformée dans a (0.98).

2. Pour nombre d'ions métalliques, les potentiels de dépôt sont fortement reculés, preuve d'une grande complexité, en même temps que la forme des vagues, peu escarpée, prouve leur irréversibilité. C'est le cas de Pb (E ½ $>$ 1.2), et surtout de Cd (E ½ $>$ 1.2), pour lequel le palier est particulièrement défectueux. Co, Ni, Mn, Al, ne donnent aucun dépôt.

3. Après ces résultats inutilisables d'un point de vue pratique, nous en avons retenu 2 autres qui méritent de l'attention, et concernant:

a. Le dosage du cobalt à l'état de complexe trivalent.

b. Le dosage du fer en présence de cuivre.

II. DOSAGE DU COBALT

1. *Principe*

Dans les milieux utilisés précédemment, les sels de Co^{+2} ne donnent aucun dépôt au polarographe, mais si nous agitons 2–3 minutes avec quelques grammes de PbO_2, la solution a ou b (du chapitre précédent), contenant par exemple $4 \cdot 10^{-3}$ de Co^{+2} et colorée très faiblement en rose, puis que nous laissions reposer, le liquide surnageant apparaît coloré en violet rose intense[*]: il s'est formé un complexe trivalent. Ce complexe est facilement réductible au polarographe et donne une courbe voisine de la courbe 1[**] Fig. 1: le palier est atteint avant $0.25^{\underline{\text{v}}}$.

---

* Le Trilon A diffère de la triéthanolamine par le remplacement des groupes CH_2OH de celle-ci, par des groupes –COOH. Dans ce travail, le terme de "trilon" désignera l'acide lui-même, alors que commercialement il désigne le sel de sodium.

** Le Trilon A ne nous a pas donné de résultats dignes d'être retenus; en général, les déplacements de potentiels polarographiques étaient moins élevés qu'avec le Trilon B (complexité moins grande), et variaient plus fortement avec le p_H.

*** Nous avons évité les milieux de p_H trop faibles dans lesquels il y aurait précipitation du Trilon B.

Bibliographie p. 261.

Le manganèse donne une coloration jaune ou rougeâtre, indice de la formation d'un complexe, mais elle disparaît au bout d'un temps assez court (quelques minutes) avec formation d'un trouble, puis d'un précipité brun (vraisemblablement MnO_2 hydraté).

Notre réaction est assez analogue à celle de KOLTHOFF-WATTERS[8], précédemment citée, mais cette dernière concerne le dosage de Mn^{+3}[***], si bien que les 2 méthodes se complètent parfaitement.

2. *Utilité*

L'intérêt de pouvoir réduire les ions cobaltiques à un potentiel aussi bas est évident: le dosage de Co est possible en présence de la plupart des autres métaux, sauf Fe^{+3} pour lequel $E\,{}^1\!/_2$ est voisin de 0.13, et que nous devrons éliminer au préalable. Citons quelques exemples:

a. Dosage de traces de cobalt en présence de grosses quantités de nickel:

Par des solutions de base au sulfocyanure ou à la pyridine, il est possible de séparer les vagues de Ni et Co[9], mais alors le 1er se dépose toujours à des potentiels moins négatifs que le second, si bien que s'il est aisé de doser des traces de Ni en présence de grosses quantités de Co, l'inverse est impossible. Seule une solution de base au cyanure le permet, mais elle est d'un emploi peu pratique, la vague n'est pas d'une forme parfaite, et le mécanisme de réduction est obscur. Le problème se trouve résolu de façon immédiate par notre procédé.

b. Dosage de petites quantités de cobalt dans les alliages (en particulier les aciers).

Le problème du dosage de petites quantités de Cu, Ni, Co dans les aciers a été résolu par LINGANE-KERLINGER[9]. En utilisant une solution de base pyridine-chlorhydrate de pyridine, ils précipitent le fer, *sans entraînement des autres métaux*, et dans la solution restante ils observent 4 vagues distinctes dues aux réductions successives: $Cu^{+2} \rightarrow Cu^{+}$; $Cu^{+} \rightarrow Cu$; $Ni^{+2} \rightarrow Ni$; $Co^{+2} \rightarrow Co$. Ici également, si Co est en faible quantité par rapport aux autres, son dosage sera peu précis[****], mais cette difficulté sera levée en ajoutant à la solution de base à la pyridine, de la solution de base au trilon et du PbO_2: le Co^{+2} se réduira alors avant tous les autres métaux.

Comme le problème du dosage de Co en présence de Fe se pose souvent, et que la pyridine est un excellent agent d'élimination de ce dernier, nous ferons usage, lors de nos essais définitifs d'une solution de base trilon-pyridine, renfermant, pour 1 litre:

---

[*] Cette réaction pourrait probablement être utilisée pour la colorimétrie du cobalt.

[**] Sa position varie un peu avec la nature ou le p_H du milieu. Des solutions de p_H plus faible que b ne peuvent être employées, car l'addition de PbO_2 y produit un dégagement gazeux (CO_2 ou azote) probablement dû à la destruction partielle du trilon par cet oxydant.

[***] Nous avons vérifié que Co^{+2} ne donnait aucune réaction en milieu pyrophosphorique utilisé par eux.

[****] En application de ce que nous avons dit dans l'introduction.

Bibliographie p. 261.

— sel tripotassique du trilon B[*] : 0.27 M

— pyridine $\frac{1}{3}$ M

— chlorhydrate de pyridine: $\frac{1}{3}$ M. (p_H voisin de 6.4)

3. *Compte rendu de quelques essais*

Pensant pouvoir opérer plus rapidement en remplaçant PbO_2 par l'eau oxygénée, nous avons fait quelques essais avec celle-ci. Elle produit au début une coloration bleue qui évolue pour tendre à la longue vers la coloration rose violacé donnée par PbO_2. Nous n'avons pas élucidé la nature de ces différences de teintes, qui sont peut être dues à des phénomènes d'isomérie; notons seulement que les polarogrammes des solutions correspondantes ne diffèrent pratiquement pas. Le manganèse ne donne aucune coloration, même fugace.

Si nous voulons utiliser H_2O_2, il faut nous débarrasser de l'excès de cette dernière[**] ; à cet effet, nous utiliserons le sulfite de sodium. Celui-ci nous oblige à opérer à p_H assez élevé, tel que celui de la solution a, car aux p_H inférieurs à 7, les sulfites deviennent polarographiables[4, 7]. Or, nous constatons que dans ces conditions la hauteur du palier ne se maintient pas, parce que le sulfite réduit le complexe[***]; cette action, quoique lente, s'oppose à un dosage précis. Voici quelques chiffres.

a. 4 ml de $CoCl_2 \frac{M}{10}$ + 90 ml de solution a; ajouter 2 ml de H_2O_2 à 10 vol., puis, au bout de 5 minutes, 4 ml de SO_3Na_2 saturé. On note la hauteur lue à 0^v45 ($s = 1/50$).

Temps (minutes)	0	2	17	32	75	153	500
Hauteur (mm)	45	44	43	42	41	38	31

b. Id. mais avec 10 ml de SO_3Na_2 saturé.

Temps (minutes)	0	3	13	32	120	430
Hauteur (mm)	43	42	41	39	35	28

c. Comme en (b), mais avec 2 ml de $CoCl_2 \frac{M}{10}$

Temps (minutes)	0	15	25	400
Hauteur (mm)	21	20	17	12

---

[*] Le sel trisodique donne lieu à des précipitations, à cette concentration.

[**] Celle-ci est, en effet, une source d'oxygène, qui est polarographiable dans le même domaine que le complexe cobaltique.

[***] D'ailleurs au bout d'un temps suffisamment long, la couleur de la solution s'éclaircit nettement.

Bibliographie p. 261.

Notons, pour être complet, qu'en milieu alcalin ($p_H = 13$), la coloration se forme, mais elle disparaît assez rapidement, même sans addition de sulfite, preuve que le complexe se détruit sous l'action des ions OH.

Etant donnés les inconvénients de l'eau oxygénée comme oxydant, nous avons définitivement adopté PbO_2, à p_H supérieur à 6, pour éviter les inconvénients du dégagement gazeux dont nous avons parlé, mais inférieur à 10 (au-dessus le complexe ne se formerait qu'incomplètement, puisqu'il est dégradé en milieu alcalin), le meilleur milieu étant celui au trilon-pyridine, qui est d'ailleurs bien tamponné. Si l'oxydation par PbO_2 se fait à l'ébullition, les polarogrammes (effectués après refroidissement) sont bien moins satisfaisants qu'en opérant à froid: ils sont moins escarpés, et la partie précédant le palier est plus fortement arrondie.

Nous avons vérifié que le barbotage d'hydrogène destiné à déplacer l'air dissous ne réduit pas le complexe.

4. *Essais définitifs*

Ils sont résumés dans la Fig. 1, et relatifs à la solution de base trilon-pyridine. Les courbes 1, 2, 3, 4 sont $4 \cdot 10^{-2}$ en Cu, et respectivement $8 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-3}$, $0.8 \cdot 10^{-3}$

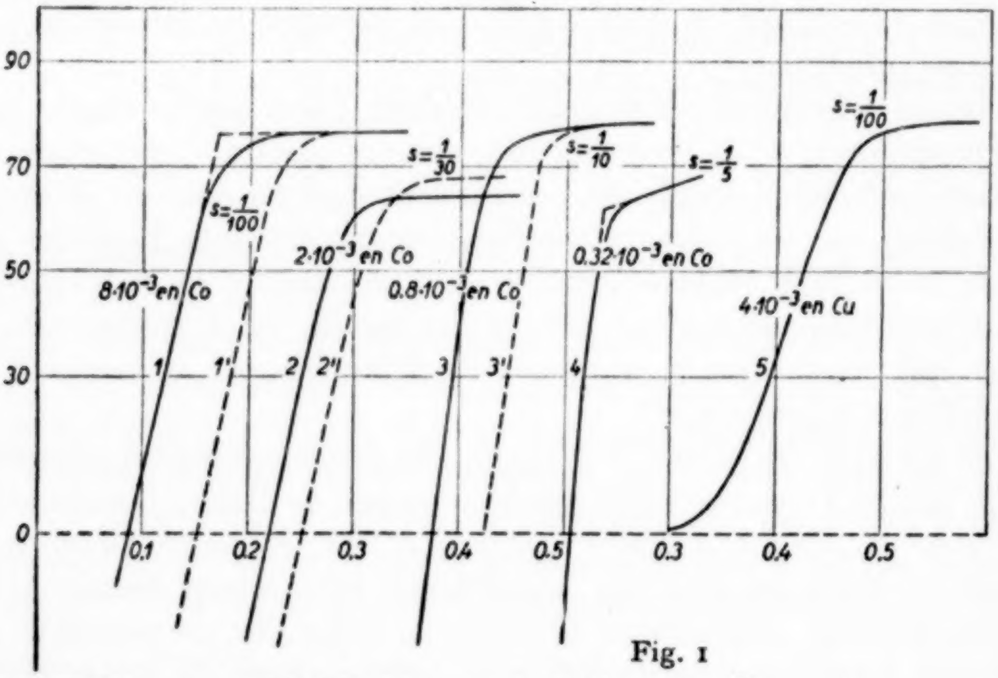


Fig. 1

1. 2 ml $CoCl_2$M/10 + 1 ml SO_4Cu M + 1 ml gélatine 2%
2. 0.5 ml ,, + 1 ml ,, + 1 ml ,,
3. 0.2 ml ,, + 1 ml ,, + 1 ml ,,
4. 0.08 ml ,, + 1 ml ,, + 1 ml ,,
5. 1 ml SO_4Cu M/10 + 1 ml gélatine 2 %,

1'. comme 1, mais en plus 2 ml SO_4Ni 1.25 M
2'. ,, 2, ,, ,, ,, 1 ml SO_4Mn 1.25 M
3'. ,, 3, ,, sans SO_4Cu

compléter à 25 ml avec la solution de base trilon-pyridine;

Chacune des courbes en traits pleins est décalée de 0.1 v par rapport à celle qui la précède (seule 1 n'est pas déplacée).

Chacune des courbes en traits interrompus est décalée de 0.05 v par rapport à la courbe en traits pleins de même numéro.

Bibliographie p. 261.

Concentration	Sensibilité	Hauteur mm	Hauteur rapportée à une sensibilité de 1/30	Hauteur rapportée à 1/30 et une concentration de $2 \cdot 10^{-3}$
$8 \cdot 10^{-3}$	1/100	77	256	64
$2 \cdot 10^{-3}$	1/30	65	65	65
$0.8 \cdot 10^{-3}$	1/10	78	26	65
$0.32 \cdot 10^{-3}$	1/5	61	10.1	63

et $0.32 \cdot 10^{-3}$ en Co. On opère en présence de Cu^{+2} en excès pour prouver que ce métal, qui serait le plus susceptible de gêner, puisque c'est celui* dont le potentiel est le plus voisin, n'est d'aucun danger. Nous remarquons que la proportionnalité hauteur-concentration est satisfaisante.

La courbe 3' (sans Cu) montre que Cu n'a aucune influence.

La courbe 1' (sans Cu, mais 0.1 en Ni) montre que le dosage est possible en présence d'une grosse quantité de Ni.

La courbe 2' (sans Cu, mais 0.05 en Mn) montre qu'une forte quantité de Mn n'a que peu d'influence, le léger courant en excès étant dû sans doute à des traces de Mn dissous; cependant un dosage précis en présence de Mn devra comporter un étalonnage préalable.

Les courbes ne présentent pas de palier inférieur, parce que les vagues anodiques des anions interfèrent: on n' observe que le courant résultant, qui, pour les potentiels suffisamment élevés (0.25) est précisément égal au courant limite de Co^{+3} (palier supérieur), car les courants anodiques sont alors nuls. Le palier supérieur est très net et facile à évaluer (à partir de l'ordonnée 0 du galvanomètre); sa hauteur est sensiblement égale à celle du palier du Cu à concentration 2 fois moindre, ce qui prouve que le processus de réduction met en œuvre 1 faraday, et correspond bien à $Co^{+3} \rightarrow Co^{+2}$.

*Dosage de Co dans les aciers***: Attaquer un poids suffisant d'échantillon (par exemple 2g) par HCl concentré additionné d'un peu de HNO_3. Concentrer jusqu'à sec, diluer avec un peu d'eau, traiter par 6 ml d'HCl concentré, 16 ml de pyridine pure, compléter à 100 ml et agiter. Abandonner pour laisser floculer le précipité d'hydroxyde ferrique, puis laisser décanter ou filtrer afin de recueillir 25 ml de filtrat que l'on additionne de 50 ml de sel tripotassique du trilon B 0.4 M***. Agiter quelques minutes avec une pincée de PbO_2, laisser déposer PbO_2, décanter le liquide surnageant et le polarographier après barbotage de gaz inerte.

L'étalonnage se fait suivant les principes habituels.

---

* A l'exception de Fe^{+3}. Quant au Pb dissous provenant de la réduction de PbO_2, la valeur élevée de son potentiel de dépôt (Chapitre II) montre qu'il n'introduit aucune gêne.

** Ou autres alliages contenant du Fe, en présence de quantités notables de Cu, Ni et autres.

*** On se trouve alors dans un milieu de composition très voisine de celle de la solution de base trilon-pyridine dont nous avons fait usage plus haut.

Bibliographie p. 261.

III. DOSAGE DU FER EN PRÉSENCE D'UN EXCÈS DE CUIVRE OU D'AUTRES MÉTAUX

A cause de son potentiel de réduction très positif, le dosage de Fe^{+3} est très incommode en milieu non-complexe, en particulier dans les solutions renfermant des chlorures, aussi a-t-on essayé de le polarographier sous forme complexée afin d'obtenir des polarogrammes dans une région de potentiels aisément accessible et exempte de perturbations. Des résultats intéressants ont été obtenus en milieu tartrique ou citrique[10] (E ½ = 0.10 dans le citrate de potassium), mais la proximité du potentiel de dépôt de Cu (0.15 dans le citrate[1]) s'oppose à la séparation des vagues des 2 éléments*. Or, le problème du dosage de petites quantités de fer en présence d'une forte proportion de cuivre se pose fréquemment; dans le cas des laitons, Hohn[5], après dissolution de l'alliage, précipitait Fe par l'ammoniaque, redissolvait dans un acide, et polarographiait la vague obtenue. Mnich[11] a prouvé qu'on faisait ainsi des erreurs allant jusqu'à 100%, à cause du cuivre adsorbé sur le précipité de Fe (OH)$_3$, et qui se trouve polarographié simultanément; de plus la méthode se trouve compliquée par la séparation préalable du fer.

Nous avons constaté que dans la solution b, Fe^{+3} donnait une vague très bien formée, avec E ½ voisin de $0^{v}125$**; dans la même solution, E ½ étant voisin de 0.4 pour Cu, on doit s'attendre à une séparation satisfaisante des 2 vagues, permettant:

— soit un dosage de petites quantités de fer en présence de fortes quantités de cuivre,

— soit un dosage simultané de Fe et Cu, à condition que le premier ne soit pas en fort excès par rapport au second***.

La Fig. 2, qui rend compte de quelques cas divers, traduit bien ces possibilités. Les vagues sont aisément mesurables et proportionnelles aux concentrations des substances mises en jeu****. On voit qu'il est possible de doser du Fe en présence de quantités jusqu'à 100 fois plus grandes de cuivre, avec une grande précision. Au delà, on doit se contenter d'une précision moindre, car le palier Fe^{+3} devient moins distinct; on peut alors séparer préliminairement le fer par précipitation à l'ammoniaque*****, le redissoudre dans quelques gouttes d'HCl, et polarographier dans la solution de base au trilon: de cette façon, du cuivre a bien été entraîné, mais il est en bien moins gros excès que dans la solution, par rapport au fer, et ne gêne plus son dosage, qui peut alors se faire avec précision.

---

* En solutions tartriques ou citriques en présence d'alcalis, E ½ est fortement déplacé vers les valeurs négatives, mais alors Cu se réduit avant Fe, ce qui est contraire au but que nous recherchons.

** En solution a, la vague est très mal formée, avec palier mal défini (E ½ est d'environ $0^{v}3$). La couleur de Fe^{+3} y est rougeâtre, alors qu'elle est citrine dans b.

*** Car alors le dosage de Cu manquerait de précision, comme nous l'avons montré dans l'introduction. Le problème a été résolu par Wolfson[14], qui opère dans une solution de base triéthanolamine –KOH dans laquelle Cu se réduit bien avant Fe^{+3}.

**** Solution de base: 2 M en CH$_3$CO$_2$Na, M/4 en Trilon B 0.01 % de gélatine: on a augmenté la dose de Trilon afin de complexer complètement Cu lorsqu'il est en excès.

***** S'il est en très faible quantité, on précipitera simultanément de l'alumine par introduction préalable d'un sel d'aluminium) qui entraînera les petites quantités de Fe(OH)$_3$, évitant ainsi les pertes.

Bibliographie p. 261.

Notons que cette méthode de dosage de petites quantités de fer en présence d'un excès de cuivre s'applique d'autant mieux au dosage de petites quantités de fer en présence d'autres métaux, puisque ceux-ci se déposent à des potentiels encore plus élevés que Cu.

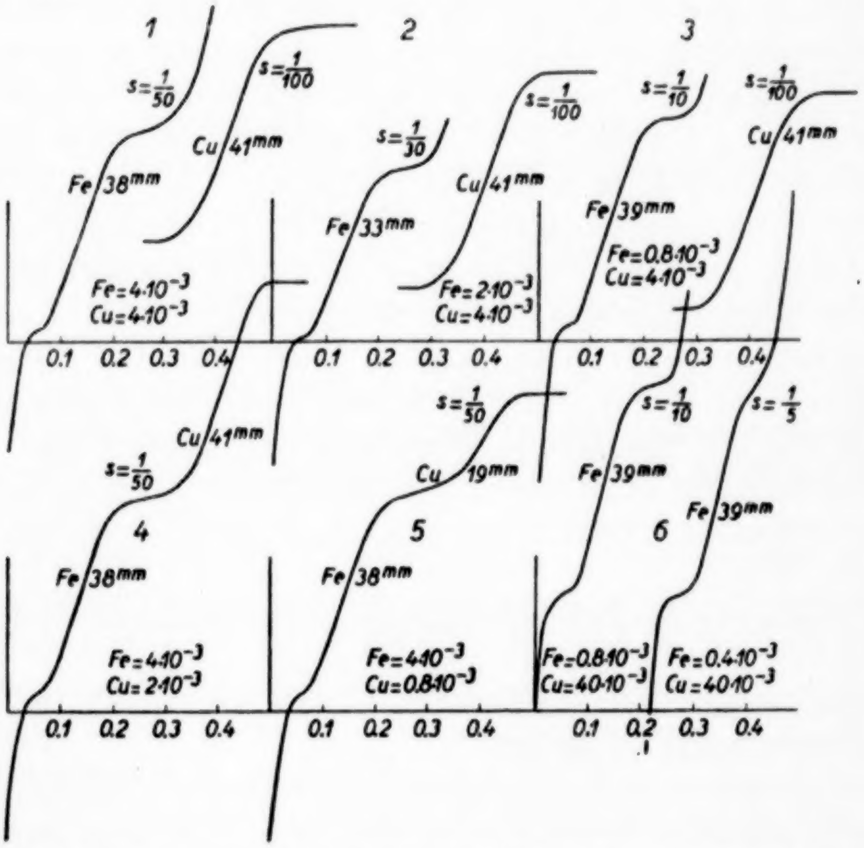


Fig. 2. Polarogrammes de mélanges Fe–Cu en diverses proportions

CONCLUSIONS

L'emploi de solution de base au trilon nous a permis:

1. De donner une méthode de dosage de faibles quantités de cobalt, en présence d'un excès de la plupart des métaux, sauf Fe. Mais ce dernier peut être éliminé facilement au moyen de pyridine.

2. De donner une méthode de dosage de faibles quantités de fer, en présence d'un excès des autres métaux, y compris le cuivre. Ce dernier peut d'ailleurs être dosé simultanément, si Fe n'est pas en trop fort excès.

RÉSUMÉ

Après avoir montré la nécessité de découvrir de nouvelles solutions de base utilisables en polarographie, on constate que le Trilon B déplace fortement les potentiels de réduction de nombreux éléments.

Bibliographie p. 261.

Grâce à sa facile transformation à l'état trivalent, le cobalt peut s'y doser sans séparation préalable, en présence d'un excès de la plupart des autres métaux, parce qu'il se réduit alors à un potentiel bien moins négatif (le palier est atteint vers 0.2 v) que sous sa forme habituelle (pour laquelle E ½ est toujours supérieur à 1^v). Application à l'analyse des aciers.

Complexé par le Trilon B, le fer, en faibles quantités, peut également se doser en présence d'un excès d'autres métaux. Application au dosage de petites quantités de fer dans les laitons et métaux "purs".

SUMMARY

After stressing the necessity of finding new base solutions for use in polarography, the authors show that Trilon B strongly displaces the reduction potentials of numerous elements.

Owing to its ready transformation to the trivalent state cobalt can be determined without preliminary separation, in presence of an excess of most other metals, because it is then reduced at a very much lower negative potential (the step is at about 0.2 v) than in the usual divalent form (for which E ½ is always greater than 1 v). The method is applied to the analysis of steels.

After complexing by Trilon B small amounts of iron can similarly be determined in the presence of an excess of other metals. The method is applied to the determination of small amounts of iron in brasses and "pure" metals.

ZUSAMMENFASSUNG

Nachdem gezeigt wurde, dass es nötig ist, neue Grundlösungen zur Benutzung in der Polarographie zu finden, wurde festgestellt, dass Trilon B die Reduktionspotentiale zahlreicher Elemente stark verschiebt.

Da es leicht in den dreiwertigen Zustand übergeführt werden kann, kann dadurch Kobalt, auch wenn der grösste Teil der anderen Metalle in Überschuss vorhanden ist, ohne vorhergehende Abtrennung bestimmt werden. Es wird dabei nämlich bei einem viel weniger negativen Potential (die Stufe wird bei 0.2V erreicht) reduziert als in seiner gewöhnlichen zweiwertigen Form (bei der E ½ immer grösser ist als 1V). Dies kann bei der Stahlanalyse angewandt werden.

Eisen kann ebenfalls in geringen Mengen bei Überschuss von anderen Metallen bestimmt werden, wenn es durch Trilon B in den Komplexzustand gebracht wird. Dies kann bei der Bestimmung kleiner Eisenmengen in Messing und in "reinen" Metallen angewandt werden.

BIBLIOGRAPHIE

[1] S. R. Ames and C. R. Dowson, *Ind. Eng. Chem.*, 17 (1945) 249.
[2] H. Brintzinger and G. Hesse, *Z. anorg. Chem.*, 249 (1942) 113.
[3] H. Brintzinger, H. Thiele et U. Müller, *Z. anorg. Chem.*, 251 (1943) 285.
[4] B. Gosman, *Collection trav. chim. Tchecoslov.*, 2 (1930) 185.
[5] H. Hohn, *Z. Elektrochem.*, 43 (1937) 127.
[6] G. Jessop, *Nature*, 158 (1946) 59.
[7] I. M. Kolthoff et C. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2818.
[8] I. M. Kolthoff et J. I. Watters, *Ind. Eng. Chem.*, 15 (1943) 8.
[9] J. J. Lingane et H. Kerlinger, *Ind. Eng. Chem.*, 13 (1941) 77.
[10] J. J. Lingane, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 2448.
[11] E. Mnich, *Z. Elektrochem.*, 44 (1938) 132.
[12] P. Pfeiffer et W. Offermann, *Ber.*, 75 (1942) 1.
[13] G. Schwarzenbach, E. Kampitsch et R. Steiner, *Helv. Chim. Acta*, 28 (1945) 828.
[14] H. Wolfson, *Nature*, 153 (1944) 375.

Reçu le 28 juin 1948.

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DU MANGANÈSE ET DU CHROME

par

S. LACROIX ET M. LABALADE

Laboratoire d'Analyse de Paris de la Compagnie Alais, Froges et Camargue et Laboratoire du Professeur G. Charlot, Paris (France)

Les petites quantités de chrome et de manganèse sont généralement dosées par colorimétrie. Différents auteurs ont décrit les dosages colorimétriques des ions permanganiques[1, 11], des ions bichromiques[12, 13, 14], et du mélange des ions permanganiques et bichromiques[15].

Nous avons repris cette question et mis au point une méthode qui permet, avec un appareil convenable, de doser le manganèse avec une précision comparable à celle des méthodes volumétriques. Nous pouvons donc espérer que cette méthode rapide s'appliquera non seulement au dosage des petites quantités de manganèse, mais aussi à l'analyse des composés contenant de fortes proportions de cet élément.

I. DOSAGE DU MANGANÈSE

Oxydation des ions manganeux en ions permanganiques

Le manganèse est généralement oxydé par le bismuthate[2, 10, 16, 17], le persulfate en présence d'ions argent ou le periodate.

Les persulfates en présence d'ions argent oxydent quantitativement le manganèse[1, 18, 19, 20]. Nous avons cependant rejeté ce procédé car les réactifs et l'eau distillée contiennent toujours des traces de chlorures. La petite quantité de chlorure d'argent formée fausse le dosage colorimétrique.

Les ions periodiques[3, 4, 5, 7, 11] oxydent à chaud en milieu acide quantitativement le manganèse en permanganate suivant la réaction:

$$2\,Mn^{+2} + 5\,IO_4^- + 3\,H_2O \rightarrow 2\,MnO_4^- + 5\,IO_3^- + 6\,H^+$$

En présence d'un excès de periodate, la coloration est stable indéfiniment.

L'oxydation doit s'effectuer en milieu acide 0.2 à 2 fois normal. En milieu plus alcalin, certains periodates ou hydroxydes précipitent et en milieu plus acide le manganèse n'est pas oxydé quantitativement.

Les ions permanganiques oxydent à chaud les chlorures. Nous évitons leur présence en utilisant l'acide sulfurique.

Bibliographie p. 270/271.

Dosage colorimétrique des ions permanganiques

La courbe d'absorption lumineuse d'une solution de permanganate en fonction de la longueur d'onde est rappelée Fig. 1 (d'après SILVERTHORN ET CURTIS[15]).

Cette courbe présente un maximum d'absorption pour les longueurs d'onde comprises entre 520 et 550 mμ. Nous utilisons pratiquement avec le photocolorimètre Jouan l'écran no. 13 (Wratten 61) qui présente un maximum de transmission vers 520 mμ.

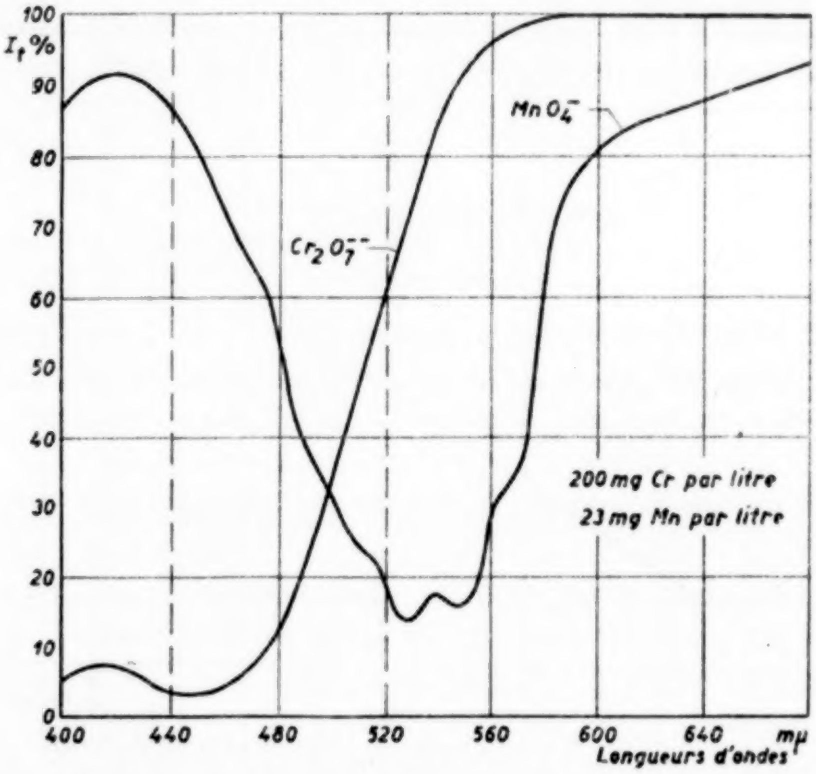


Fig. 1. Courbes d'absorption lumineuse des solutions de permanganate et de bichromate en fonction de la longueur d'onde

Avec la bande de longueurs d'onde utilisée (50 mμ environ), les solutions de permanganate suivent la loi de LAMBERT-BEER à 0.2% près pour des teneurs inférieures à 15 mg de manganèse par litre.

Ions gênants

Ions colorés. Les ions colorés Cu^{+2}, Ni^{+2}, etc. . . gênent. Nous éliminons leur influence en faisant un essai à blanc dans lequel le manganèse n'a pas été oxydé.

Ion fer (III). Cet ion gêne, car ses complexes sulfuriques sont colorés. Nous complexons les ions ferriques par l'acide phosphorique. Le complexe formé est presque incolore à la longueur d'onde utilisée. Il en est d'ailleurs tenu compte dans l'essai à blanc.

Ion Cr (III). Dans les conditions d'oxydation du manganèse, les ions Cr (III) passent partiellement à l'état de bichromate. A 520 mμ l'absorption due au bichromate est faible. Les ions chromiques non oxydés sont aussi gênants. Lorsque la solution contient du chrome, il convient de l'oxyder complètement, puis de mesurer la densité optique totale et la densité optique après réduction du permanganate. La différence des densités optiques donne la concentration en manganèse. Nous réduisons les ions permanganiques par l'acide oxalique (voir p. 268).

Mode opératoire applicable au dosage du manganèse en l'absence de chrome

Prélever à l'aide d'une pipette 25 ml de la solution peu acide contenant moins de 50 mg de manganèse par litre. Les verser dans un bécher de 250 ml forme haute.

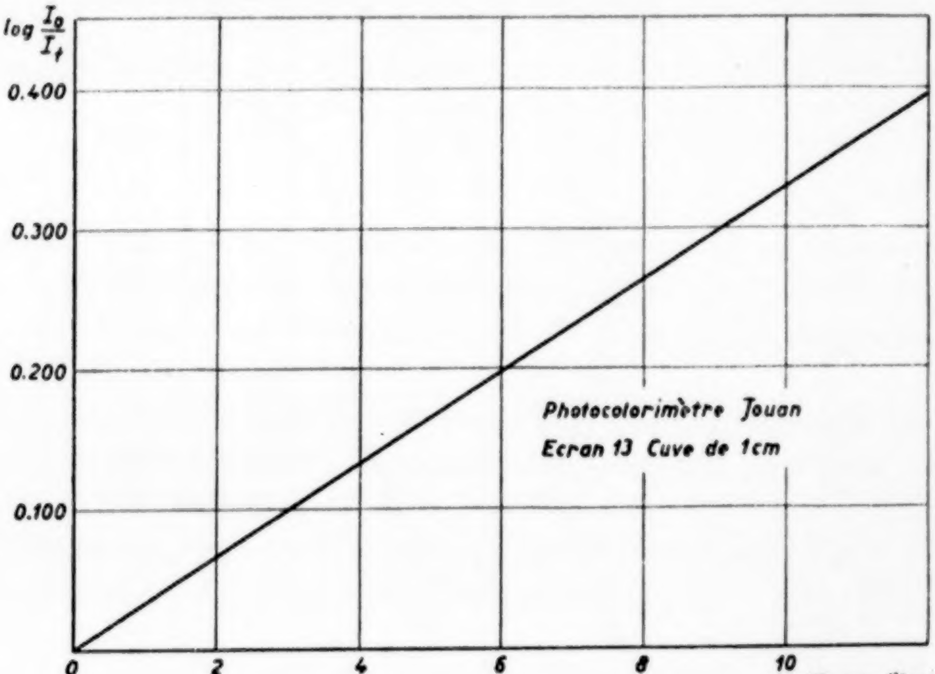


Fig. 2. Courbe d'étalonnage de l'anion permanganique

Ajouter environ 3 ml d'acide sulfurique 1/4 (9 N), 1 ml d'acide phosphorique concentré (45 N), et 200 mg de periodate de potassium. Faire bouillir doucement pendant 5 minutes. Refroidir. Verser la solution dans une fiole jaugée de 100 ml. Rincer le bécher et compléter le volume à 100 ml avec de l'eau distillée. Homogénéiser.

Mesurer la densité optique de la solution à l'aide du photocolorimètre Jouan équipé de l'écran 13 et d'une cuve de 1 cm. Mesurer dans les mêmes conditions la densité optique d'un essai à blanc contenant dans 100 ml: 25 ml de la solution initiale, 3 ml d'acide sulfurique 1/4, et 1 ml d'acide phosphorique concentré.

Déterminer la teneur en manganèse en portant la différence des densités optiques sur une courbe d'étalonnage.

REMARQUES. Lorsque la teneur en manganèse de la solution initiale est inférieure à 25 mg par litre, partir de 50 ml de solution au lieu de 25.

Pour les très faibles teneurs en manganèse, utiliser une cuve de 2 cm.

Précision: Le manganèse est dosé à 0.3% près (erreur maximum). La méthode permet de déceler 0.1 mg de manganèse par litre.

Bibliographie p. 270/271.

Application. Dosage du manganèse dans un aluminium

L'alliage que nous avons analysé contenait environ: 2% de manganèse; 0.01% de fer; 0.01 % de silicium.

Peser exactement environ 500 mg de limaille. Placer cette limaille dans un bécher de 250 ml forme haute. Ajouter environ 5 ml d'eau et 9 ml d'acide sulfurique ¼ (9 N). Couvrir le bécher. Faire bouillir doucement. Filtrer lorsque l'attaque est terminée. Laver le filtre à l'eau bouillante. Recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 250 ml. Refroidir. Compléter le volume à 250 ml. Homogénéiser.

Prélever à l'aide d'une pipette 25 ml de la solution et suivre le mode opératoire général.

II. DOSAGE DU CHROME

Oxydation des ions chrome (III) en bichromate

Pour transformer les ions trivalents du chrome en ions bichromiques, il est possible d'utiliser les mêmes oxydants que dans le cas du manganèse.

L'oxydation par le persulfate[15] présente les inconvenients déjà signalés (voir p. 262).

L'acide perchlorique bouillant oxyde le chrome à 0.5% près[12, 21, 22], mais le manganèse n'est pas oxydé.

Dans notre méthode, nous oxydons le chrome par le periodate. En milieu acide et à l'ébullition, l'oxydation est lente et incomplète; mais elle est quantitative aux p_H supérieurs à 2.1. Nous ajoutons donc de la soude dans la solution pour obtenir un p_H supérieur à 2.1 et après oxydation, nous revenons en milieu acide normal environ. Lorsque la solution contient des ions ferriques, il précipite du periodate ferrique à partir de p_H 1.9. Ce précipité ne gêne pas l'oxydation du chrome; il se redissout en milieu acide.

Dosage colorimétrique des ions bichromiques

La courbe d'absorption lumineuse d'une solution de bichromate en fonction de la longueur d'onde a la forme rappelée Fig. 1[15, 23] (voir p. 263).

Cette courbe présente un maximum d'absorption pour les longueurs d'onde voisines de 440 mμ. Nous utilisons pratiquement, avec le photocolorimètre Jouan l'écran no. 11 (Wratten 47) qui présente un maximum de transmission vers 440 mμ.

Les solutions d'ions bichromiques suivent dans ces conditions la loi de BEER à 0.5% près pour les teneurs en chrome inférieures à 45 mg par litre.

REMARQUES. Les cellules photoélectriques au sélénium sont peu sensibles à la lumière violette. Pour augmenter l'absorption lumineuse, et en conséquence diminuer l'erreur due à l'appareil, nous utilisons une cuve de 2 cm de longueur. L'emploi d'une cuve de 5 cm permettrait d'améliorer notablement la méthode.

Les ions chrome trivalent sont colorés en vert. Leur absorption lumineuse n'est

Bibliographie p. 270/271.

pas négligeable pour les longueurs d'onde voisines de 440 mμ (Fig. 3). Dans les essais à blanc que nous effectuons, le chrome est à l'état d'ions chrome (III); il y a donc lieu de tenir compte de leur absorption. Notre courbe d'étalonnage est établie en portant en ordonnées la différence des densités optiques du bichromate et des ions chrome (III).

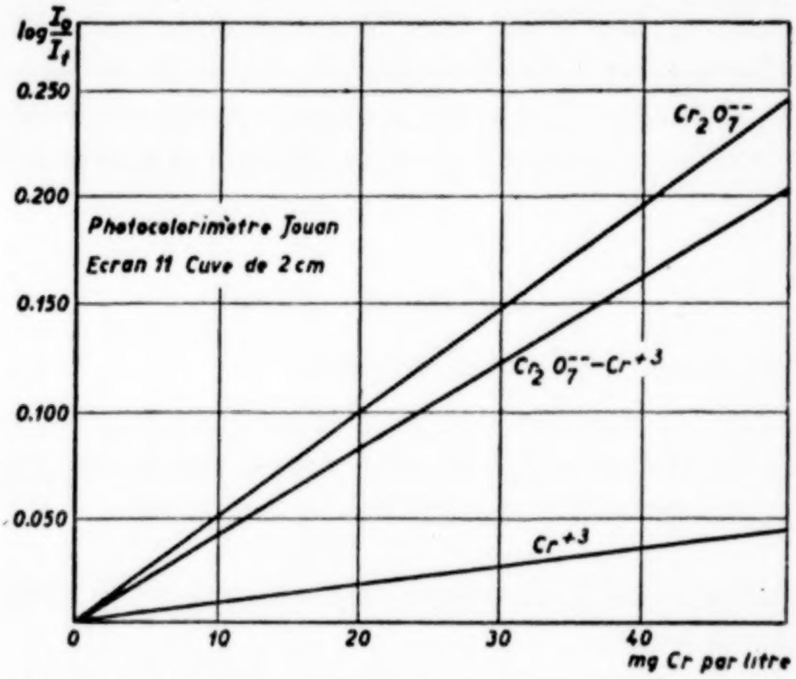


Fig. 3. Courbe d'étalonnage de l'anion bichromique

Ions gênants

Ions colorés. Ces ions gênent. Nous éliminons leur influence en effectuant un essai à blanc.

Ions manganeux. Cet ion gêne, car il s'oxyde en milieu acide (voir p. 262). L'oxydation a déjà lieu lentement à froid. Lorsque la solution contient du manganèse, il convient après avoir oxydé le chrome, de réduire le permanganate et de détruire l'excès de periodate (voir p. 268).

Mode opératoire applicable au dosage du chrome en l'absence de manganèse

Prélever à l'aide d'une pipette 25 ml de la solution peu acide contenant moins de 180 mg de chrome par litre. Les verser dans un bécher de 250 ml forme haute. Ajouter environ 400 mg de periodate de potassium. Faire bouillir. Ajouter quelques ml de soude afin que le p_H soit compris entre 2 et 3. (Vérifier le p_H par des touches sur un papier indicateur). S'il y a du fer, le periodate ferrique précipite partiellement. Faire bouillir doucement pendant 5 minutes. Ajouter 5 ml d'acide sulfurique 1/4 (9 N) et 1 ml d'acide phosphorique concentré (45 N). Faire bouillir pour dissoudre le précipité. Refroidir. Verser la solution dans une fiole jaugée de 100 ml. Rincer le bécher et compléter le volume à 100 ml avec de l'eau distillée. Homogénéiser.

Bibliographie p. 270/271.

Mesurer la densité optique de la solution à l'aide du photocolorimètre Jouan équipé de l'écran 11 et d'une cuve de 2 cm.

Mesurer dans les mêmes conditions la densité optique d'un essai à blanc contenant dans 100 ml, 25 ml de la solution initiale, 1 ml d'acide phosphorique concentré (45 N) et 3 ml d'acide sulfurique 1/4 (9 N).

Déterminer la teneur en chrome en portant la différence des densités optiques sur une courbe d'étalonnage.

REMARQUE. Lorsque la teneur en chrome de la solution initiale est inférieure à 80 mg par litre, partir de 50 ml de solution au lieu de 25.

Précision: Le chrome est dosé à 0.6% près.

La méthode permet de déceler 0.5 mg de chrome par litre.

Application. Dosage du chrome dans un aluminium

L'alliage que nous avons analysé contenait environ 2% de chrome, 0.01% de fer, 0.01% de silicium.

Peser exactement environ 1 g de limaille. Placer la limaille dans un bécher de 250 ml forme haute. Ajouter environ 5 ml d'eau et 18 ml d'acide sulfurique 1/4 (9 N). Couvrir le bécher. Faire bouillir doucement. Filtrer lorsque l'attaque est terminée. Laver le filtre à l'eau bouillante. Recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 100 ml. Refroidir. Compléter le volume à 100 ml. Homogénéiser.

Prélever à l'aide d'une pipette 25 ml de la solution et suivre le mode opératoire général.

III. DOSAGE SIMULTANÉ DU MANGANÈSE ET DU CHROME

Les dosages de manganèse et de chrome que nous avons décrits peuvent s'effectuer dans le même essai.

Oxydation du manganèse et du chrome

Nous effectuons l'oxydation par le periodate d'abord en milieu acide pour oxyder le manganèse, puis à p_H 2.1 pour le chrome.

Dosage colorimétrique des ions permanganiques et bichromiques

Les courbes d'absorption lumineuse des ions permanganiques et bichromiques en fonction de la longueur d'onde montrent qu'il n'est pas possible de doser l'un des ions sans être gêné par l'autre (voir Fig. 1, p. 263).

En partant du mélange des ions permanganiques et bichromiques, nous effectuons les mesures de la façon suivante:

Nous déterminons la densité optique "a" de la solution à 520 mμ. La mesure correspond à l'absorption due aux ions permanganiques et bichromiques.

Nous réduisons les ions permanganiques sans réduire les ions bichromiques.

Bibliographie p. 270/271.

Nous mesurons la densité optique "b" à 520 mμ. La différence des deux densités optiques "a" et "b" indique la concentration en ions permanganiques.

Nous mesurons la densité optique "c" de la solution précédente à 440 mμ. La mesure correspond à l'absorption due aux ions bichromiques.

Nous mesurons la densité optique "d" de la solution initiale avant oxydation par le periodate. La différence des densités optiques "c" et "d" indique la concentration des ions bichromiques.

La principale difficulté de ce procédé consiste à réduire les ions permanganiques sans réduire les ions bichromiques.

Réduction des ions permanganiques

Dans les conditions d'acidité utilisées (p_H 0 environ), il est possible de réduire les ions permanganiques sans réduire les ions bichromiques, en fixant le potentiel de la solution entre 1.2 et 1.4 V. Nous avons essayé à cet effet les trois réducteurs habituels: les ions azothydriques N_3^-, nitreux NO_2^- et oxaliques $C_2O_4^{-2}$.

Les ions nitreux, trop réducteurs, détruisent une partie des ions bichromiques.

Les ions azothydriques réduisent les ions permanganiques à froid. Ils sont inutilisables, car ils forment avec les ions ferriques, souvent présents, un complexe rouge intense qui introduit une couleur parasite.

Les ions oxaliques réduisent quantitativement à chaud les ions permanganiques. Ils réduisent aussi l'excès d'ions periodiques. Les ions oxaliques forment avec les ions ferriques un complexe légèrement jaune qui perturbe peu les résultats.

Pratiquement, nous ajoutons dans la solution bouillante de l'acide oxalique goutte à goutte jusqu'à disparition persistante de la couleur violette des ions permanganiques.

Ions gênants

Les ions colorés gênent. Nous éliminons leur influence en effectuant un essai à blanc.

Ion ferrique. Il forme avec les ions oxaliques en excès un complexe jaune. Il en résulte une légère erreur par défaut pour le manganèse et par excès pour le chrome.

Dans l'analyse des alliages d'aluminium, les petites quantités de fer ne gênent pas, car les ions aluminium complexent les ions oxaliques très énergiquement. Le complexe avec les ions ferriques ne peut alors plus se former.

Mode opératoire du dosage colorimétrique du manganèse et du chrome

Prélever à l'aide d'une pipette 25 ml de la solution peu acide, contenant moins de 50 mg de manganèse et 180 mg de chrome par litre. Les verser dans un bécher de 250 ml forme haute. Ajouter environ 4 ml d'acide sulfurique 1/4 (9 N) et 500 mg de periodate de potassium. Faire bouillir doucement pendant 5 minutes. Ajouter environ 40 ml de soude normale et faire bouillir 5 minutes. (Vérifier que

Bibliographie p. 270/271.

le p_H est compris entre 2 et 3 par des touches sur un papier indicateur). Ajouter 5 ml d'acide sulfurique 1/4 (9 N) et 1 ml d'acide phosphorique concentré (45 N). Faire bouillir pour dissoudre le précipité. Refroidir. Verser la solution dans une fiole jaugée de 100 ml. Rincer le bécher et compléter le volume à 100 ml avec de l'eau distillée. Homogénéiser.

Mesurer la densité optique "a" de la solution à l'aide du photocolorimètre Jouan équipé de l'écran 13 et d'une cuve de 1 cm.

Prélever à l'aide d'une pipette 50 ml de la solution précédente. Les verser dans un bécher de 100 ml forme haute. Faire bouillir doucement 5 minutes pour réduire le volume. Ajouter goutte à goutte une solution d'acide oxalique environ décimoléculaire, jusqu'à disparition permanente de la couleur des ions permanganiques. Ajouter 1 goutte d'acide oxalique en excès. Refroidir. Verser la solution dans une fiole jaugée de 50 ml. Rincer le bécher, et compléter le volume à 50 ml avec de l'eau distillée. Homogénéiser. Mesurer à l'aide du photocolorimètre:

— la densité optique "b" avec l'écran 13 et la cuve de 1 cm,

— la densité optique "c" avec l'écran 11 et la cuve de 2 cm.

Prélever à l'aide d'une pipette 25 ml de la solution initiale. Les verser dans une fiole jaugée de 100 ml. Ajouter 3 ml d'acide sulfurique 1/4 (9 N) et 1 ml d'acide phosphorique concentré (45 N). Mesurer la densité optique "d" de cette solution en utilisant l'écran 11 et la cuve de 2 cm.

Déterminer les teneurs en manganèse et en chrome en portant la différence des densités optiques a–b et c–d respectivement sur les courbes d'étalonnage du manganèse et du chrome.

Précision: Lorsque la solution initiale contient moins de 2 g de fer par litre, le manganèse peut être dosé à 0.5 % près, et le chrome à 1% près.

La méthode permet de déceler 0.1 mg de manganèse par litre et 0.2 mg de chrome par litre.

Application. Dosage du manganèse et du chrome dans une bauxite

Peser exactement 2 g environ de bauxite finement pulvérisée. Les placer dans un bécher de 400 ml forme haute. Ajouter environ 20 ml d'acide sulfurique concentré (36 N), 10 ml d'acide chlorhydrique concentré (12 N), 10 ml d'acide nitrique concentre (13 N), et 25 ml d'eau distillée.

Chauffer le bécher jusqu'à apparition de fumées blanches, puis 30 minutes au bain de sable. Après refroidissement, reprendre par 100 ml d'eau distillée.

Chauffer à 60° pendant 1 heure, et laisser décanter. Filtrer. Recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 250 ml. Laver sommairement. Calciner le résidu dans un creuset de platine. Ajouter 3 gouttes d'acide sulfurique concentré (36 N) et 3 ml d'acide fluorhydrique concentré (20 N). Evaporer au bain de sable et calciner. Fondre le résidu avec environ 10 fois son poids de pyrosulfate de potassium pur pulvérisé. Après refroidissement, placer le creuset dans un bécher de 250 ml. Ajouter environ 2 ml d'acide sulfurique 1/4 (9 N) et 40 ml d'eau. Tiédir. Retirer le creuset et le rincer à l'eau distillée. Verser la solution obtenue dans la fiole jaugée de 250 ml. Rincer le bécher et compléter le volume à 250 ml avec de l'eau distillée. Homogénéiser.

Prélever 100 ml de la solution. Les verser dans un bécher de 250 ml forme haute. Réduire par évaporation le volume à 30 ml environ, et suivre le mode opératoire général (voir p. 268). (La solution étant déjà acide, ne pas ajouter les 4 ml d'acide sulfurique 1/4).

La bauxite que nous avons analysée contenait:

— 34.0 mg de manganèse pour 100 g de bauxite,

— 110 mg de chrome pour 100 g de bauxite.

Nous remercions la Compagnie ALAIS, FROGES ET CAMARGUE de l'aide matérielle qu'elle nous a fournie durant ce travail.

RÉSUMÉ

Le chrome et le manganèse sont oxydés par le periodate et dosés par photocolorimétrie dans des conditions optiques bien déterminées.

Dans les cas simples, le manganèse peut être dosé à 0.3 % près, et le chrome à 0.6 % près.

La méthode a été appliquée au dosage du manganèse et du chrome dans les alliages d'aluminium et dans les bauxites.

SUMMARY

Chromium and manganese are oxidized by periodate and determined colorimetrically under well defined optical conditions.

In simple cases manganese can be determined to about 0.3 % and chronium to about 0.5 %.

The method has been applied to the determination of manganese and chronium in aluminium alloys and bauxites.

ZUSAMMENFASSUNG

Chrom und Mangan werden mit Perjodat oxydiert und, unter genau festgelegten optischen Bedingungen, kolorimetrisch bestimmt.

In einfachen Fällen können Mangan und Chrom mit einer Genauigkeit von 0.3 % bzw. 0.5 % bestimmt werden.

Die Methode wurde zur Bestimmung von Mangan und Chrom in Aluminiumlegierungen und in Bauxiten verwendet.

BIBLIOGRAPHIE

[1] M. BENDIG ET H. HIRSCHMUELLER, *Z. anal. Chem.*, 92 (1933) 1.

[2] H. PAUSCHARDT ET R. BAUER, *Z. wiss. Berichtwesen über Luftfahrtforschung, Forschungsber.* F-B 665.

[3] H. H. WILLARD ET L. H. GREATHOUSE, *J. Am. Chem. Soc.*, 39 (1917) 2366.

[4] M. B. RICHARDS, *Analyst*, 55 (1930) 554.

[5] J. T. SKINNER ET W. H. PETERSON, *J. Biol. Chem.*, 88 (1930) 347.

[6] J. P. MEHLIG, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 11 (1939) 274.

Bibliographie p. 270/271.

[7] W. M. MURRAY ET S. E. Q. ASHLEY, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 10 (1938) 1.
[8] G. P. ROWLAND, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 11 (1939) 274.
[9] MÜLLER, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 7 (1935) 361.
[10] L. DEAN ET F. TRUOG, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 7 (1935) 383.
[11] G. F. SMITH, *Analytical Applications of Periodic Acid*, Colombus, Ohio 1936.
[12] L. SINGER ET W. A. CHAMBERS, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16 (1944) 507.
[13] H. PINSL, *Arch. Eisenhüttenw.*, 10 (1936) 139.
[14] A. THIEL, *Absolutkolorimetrie*, Berlin 1939.
[15] R. W. SILVERTHORN ET J. A. CURTIS, *Metals and Alloys*, 15 (1942) 245.
[16] R. A. GORTNER ET C. O. ROST, *Ind. Eng. Chem.*, 4 (1912) 522.
[17] B. PARK, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 7 (1935) 427.
[18] G. HOUGH, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 7 (1935) 408.
[19] H. MARSHALL, *Chem. News*, 83 (1901) 76.
[20] A. PINKUS ET L. RAMAKERS, *Bull. soc. chim. Belges*, 41 (1932) 529.
[21] G. F. SMITH ET C. A. GETZ, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 9 (1937) 378.
[22] L. SILVERMAN, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 10 (1938) 81.
[23] HALBAN ET SIEDENTOPF, *Z. physik. Chem.*, 100 (1922) 208.

Reçu le 24 juillet 1948

REMARQUES SUR L'OXYDATION DES THIOCYANATES PAR L'IODATE

par

R. GAUGUIN

Laboratoire de Chimie Analytique de l'Ecole de Physique et de Chimie, Paris (France)

Rappelons que les thiocyanates sont titrables au moyen de l'iodate en milieu acide[1]. L'iodate est réduit en iodure mais avant que tous les ions SCN^- soient oxydés, l'iodure réagit en donnant de l'iode. L'apparition de l'iode ne peut donc indiquer la fin du dosage comme c'est le cas avec des réducteurs plus énergiques que SCN^-.

ANDREWS[2] a proposé pour des cas analogues à celui du thiocyanate de continuer l'addition de l'iodate en milieu très chlorhydrique. Tout l'iodure se trouve oxydé à l'état d'iode; la fin de cette phase de la réaction n'est pas visible. On poursuit l'addition d'iodate jusqu'à disparition de l'iode qui est oxydable à l'état de I^+ grâce à la présence des ions chlorhydriques qui complexent la valence + 1 de l'iode. La disparition de l'iode est rendue sensible grâce à la présence de tétrachlorure de carbone qui est agité avec la solution et que l'iode colore en violet.

On peut ainsi titrer, par exemple Sb(III). La réaction globale est la suivante:

$$IO_3^- + 2H^+ + Cl^- + 2HSbO_2 \rightarrow 2HSbO_3 + ICl + H_2O^*$$

LANG[5] a proposé d'opérer en milieu cyanhydrique (pratiquement on ajoute de l'acide chlorhydrique en excès et du cyanure); on obtient alors ICN:

$$IO^-_3 + H^+ + HCN + 2HSbO_2 \rightarrow 2HSbO_3 + ICN + H_2O$$

La méthode d'ANDREWS est couramment utilisée comme on le sait pour le dosage des thiocyanates. Or, ceux-ci sont oxydés selon:

$$SCN^- + 4H_2O \rightarrow SO_4^{-2} + HCN + 7H^+ + 6\varepsilon$$

Il se forme donc de l'acide cyanhydrique qui peut, comme dans la méthode de LANG, participer à la réaction.

Nous nous sommes proposé d'étudier potentiométriquement cette réaction.

---

* Pour simplifier nous écrivons ICl alors qu'il serait plus exact d'écrire ICl_2^-.

Bibliographie p. 276.

I. DOSAGE POTENTIOMÉTRIQUE

DONNÉES EXPÉRIMENTALES

Le potentiel de l'électrode de platine poli a été déterminé par une méthode d'opposition avec un montage amplificateur (potentio-p_H-mètre Jouan).

10 ml de thiocyanate de potassium 0.2006 M additionnés de 5 ml d'acide chlorhydrique 12 N sont titrés par de l'iodate 0.1010 M. Après chaque addition d'un volume V d'iodate on ajoute le volume V/2 du même acide chlorhydrique, afin de maintenir l'acidité et la concentration des ions Cl^-, constantes au cours du titrage. Dans quelques essais l'acide chlorhydrique 12 N a été remplacé par de l'acide 3 N. L'une des mesures a été réalisée en présence de 15 ml de tétrachlorure de carbone.

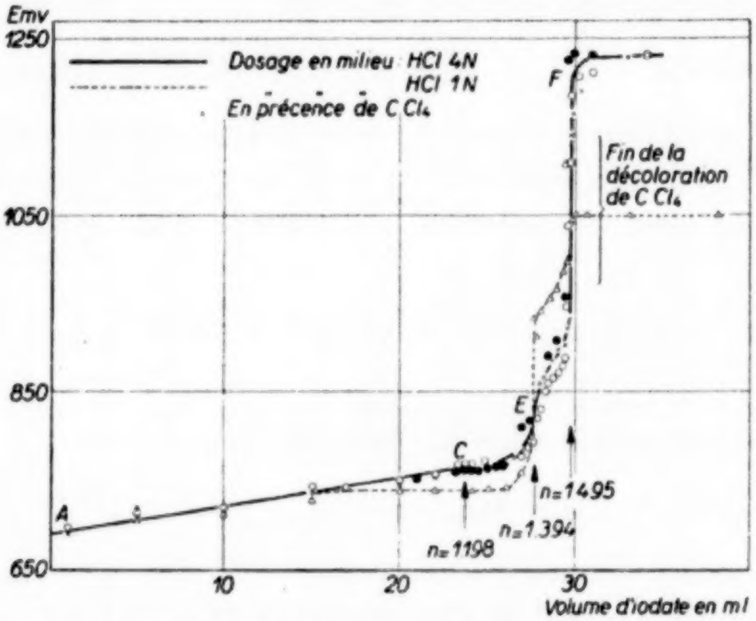


Fig. 1. Variation du potentiel d'oxydo-réduction au cours de l'oxydation du thiocyanate par l'iodate en milieu acide chlorhydrique

Nous avons opéré en récipient bouché afin d'éviter les pertes d'iode et d'acide cyanhydrique, car chaque mesure a exigé plusieurs heures.

Variations de potentiel au cours du dosage: Après chaque addition d'iodate le potentiel se stabilise lentement (10 à 30 minutes). Soit n le rapport du nombre de molécules-grammes d'iodate versé au nombre initial de molécules-grammes de thiocyanate. Les courbes (Fig. 1) montrent l'existence de deux sauts de potentiel indépendants de l'acidité (pour n = 1.394 et 1.495), et d'un changement de pente qui dépend de l'acidité (pour n = 1.198 en milieu acide 4 N, n = 0.755 en milieu acide 1 N).

Interprétation des résultats: L'oxydation s'effectue en 3 phases:

1. L'iodate oxyde le thiocyanate selon la réaction

$$5SCN^- + 6IO_3^- + 2H_2O + H^+ \rightarrow 5SO_4^{-2} + 5CNH + 3I_2$$

Bibliographie p. 276.

Le potentiel monte progressivement pendant que la concentration d'iode croît. A la fin de la réaction n = 1.2 (trouvé: 1.198).

Remarques: En milieu HCl N, le changement de pente de la courbe se produit pour n = 0.755. Ceci est dû à la précipitation de l'iode dont la concentration à partir de ce point reste sensiblement constante. En milieu HCl 4N, cette précipitation ne se produit pas, par suite de la formation de complexes chlorhydriques tels que I_2Cl^-.

Le thiocyanate en milieu acide réagit très lentement sur l'iode. Il faut plusieurs jours pour que l'équilibre soit réalisé entre l'iode (dont le potentiel normal est $0\overset{\mathrm{v}}{.}62$ pour le système I_2/I^-) et le thiocyanate (dont le potentiel normal irréversible est $0\overset{\mathrm{v}}{.}57$[6]). Dans le dosage précédent, l'iode n'est pratiquem entpas réduit.

2. L'acide cyanhydrique est oxydé à son tour

$$5CNH + 2\,I_2 + IO_3^- + H^+ \rightarrow 5\,ICN + 3H_2O$$

Le potentiel normal du système $I_2 + 2CNH \rightleftarrows 2ICN + 2H^+ + 2\varepsilon$ est de $0\overset{\mathrm{v}}{.}637$[4]. Ce potentiel est peu différent de celui du système I_2/I^- $0\overset{\mathrm{v}}{.}62$ ce qui explique l'absence du saut de potentiel au passage d'un système à l'autre. La réaction globale

$$5SCN^- + 7IO_3^- + 2H^+ \rightarrow 5SO_4^{-2} + 5ICN + I_2 + H_2O$$

permet de calculer n = 1.4 (trouvé: 1.394).

3. L'iode restant est oxydé selon la réaction

$$5Cl^- + 2I_2 + IO_3^- + 6H^+ \rightarrow 5ICl + 3H_2O$$

Le potentiel du point d'inflexion ($0\overset{\mathrm{v}}{.}88$ dans ClH 4N; $0\overset{\mathrm{v}}{.}97$ dans ClH N) est en accord avec le potentiel normal du système ($0\overset{\mathrm{v}}{.}75$ dans ClH 6N; $1\overset{\mathrm{v}}{.}1$ dans ClH N).

La réaction globale:

$$2SCN^- + 3IO_3^- + 2H^+ + Cl^- \rightarrow 2SO_4^{-2} + 2ICN + ICl + H_2O$$

permet de calculer n = 1.5 (trouvé 1.495).

Le dosage potentiométrique a déjà été étudié[7] mais les auteurs n'ont pas remarqué ces phénomènes.

Remarques: La présence de tétrachlorure ne change pas les potentiels mesurés. La quantité de tétrachlorure utilisée est trop faible pour provoquer un déplacement des équilibres ayant une répercussion sur le potentiel.

II. PRÉCISION DU DOSAGE

La potentiométrie donne comme volume d'iodate nécessaire à la réaction globale, en moyenne 29.70 ml, alors que le volume théorique est de 29.83 ml. Ces résultats sont contrôlés par les essais suivants: 10 ml de thiocyanate 0.0525 M versés dans un flacon émeri, sont additionnés de quantités variables d'eau, d'acide

Bibliographie p. 276.

chlorhydrique, de 3 ml de tétrachlorure de carbone, puis titrés par de l'iodate 0.01891 M jusqu'à décoloration du tétrachlorure dans lequel se dissout d'iode. Les résultats (Tableau I) montrent que

— lorsque la concentration de l'acide est supérieur à 1 N, l'erreur moyenne est de − 0.7%.

— elle est indépendante de la durée du titrage (celle-ci ayant varié de 2 minutes à 1 heure).

— elle devient positive et croît rapidement, si l'acidité devenant trop faible, l'oxydation de l'iode est trop lente (+ 6% en milieu HCl 0.6 N). Le dosage de solutions diluées (Tableau II) montre que l'erreur reste la même dans les limites d'appréciation du virage, tant que la concentration du thiocyanate est supérieure à 10^{-4} soit 10 γ par ml.

TABLEAU I

ml de ClH 12 N ajoutés	ml d'eau ajoutés	Durée du titrage en minutes	Concentration de la solution HCl	Écarts %
50	0	3	7.2 N	— 0.9
—	—	10	—	— 0.4
20	—	2	3.7 N	— 0.9
—	—	7	—	— 1.0
—	—	10	—	— 0.8
—	—	15	—	— 0.4
—		18	—	— 1.0
—	—	20	—	— 0.1
—	—	50	—	— 0.9
10	10	8	1.9 N	— 0.8
5	15	4	0.9 N	+ 0.5
—	—	15	—	+ 0.4
3	17	14	0.6 N	+ 6.1

TABLEAU II

Quantité de SCN⁻ dosée	ml HCl 12 N ajoutés	Titre de l'iodate utilisé (M)	Écarts %
10 ml de $5.025 \cdot 10^{-2}$	20	$1.891 \cdot 10^{-2}$	— 0.7
id.	—	—	— 0.6
10 ml de $5.025 \cdot 10^{-3}$	6	$1.891 \cdot 10^{-2}$	+ 1.7
id.	—	—	0.0
10 ml de $5.025 \cdot 10^{-4}$	6	$1.891 \cdot 10^{-3}$	+ 1.2
id.	—	—	— 0.2
10 ml de $5.025 \cdot 10^{-5}$	6	$1.891 \cdot 10^{-4}$	

Pour une concentration inférieure à 10^{-4} M, le dosage est impossible.

Bibliographie p. 276.

III. CONCLUSIONS

1. La réaction d'oxydation de l'ion SCN^- par l'ion IO_3^- en milieu acide chlorhydrique doit s'écrire

$$2SCN^- + 3IO_3^- + 2H^+ + Cl^- \rightarrow 2SO_4^{-2} + 2ICN + ICl + H_2O$$

2. Le mélange iode-cyanure s'oxyde avant le mélange iode-chlorure.

3. Le dosage du thiocyanate par l'iodate doit être effectué en présence d'acide chlorhydrique de concentration supérieure à 1 N. Il est alors utilisable jusqu'à une concentration de thiocyanate égale à 10^{-4}.

RÉSUMÉ

Les différents produits d'oxydation de l'ion SCN^- par l'iodate en milieu acide chlorhydrique ont été déterminés potentiométriquement.

Le dosage de l'ion SCN^- par l'iodate est quantitatif tant que la concentration du thiocyanate reste supérieure à 10^{-4}.

SUMMARY

The different products of oxidation of the SCN^- ion by iodate in hydrochloric acid solution have been determined potentiometrically.

The determination of the SCN^- ion by iodate is quantitative provided the concentration of thiocyanate is greater than 10^{-4}

ZUSAMMENFASSUNG

Die verschiedenen Produkte der Oxydation des CNS^--Ions mit Jodat in salzsaurer Lösung wurden potentiometrisch bestimmt.

Die Bestimmung des CNS^--Ions mit Jodat ist quantitativ, solange die Konzentration des Rhodanids grösser als 10^{-4} bleibt.

BIBLIOGRAPHIE

[1] G. Charlot et D. Bézier, *Méthodes Modernes d'Analyse Quantitative*, Paris 1945, p. 70.
[2] L. W. Andrews, *Z. anorg. Chem.*, 36 (1903) 76.
[3] F. Buchta, *Chem. Ztg.*, 33 (1909) 1184.
[4] R. Gauguin, *Bull. soc. chim.*, 15 (1948) 1052.
[5] R. Lang, *Z. anorg. Chem.*, 122 (1922) 332.
[6] R. Gauguin, *Thèse* , Paris 1948.
[7] I. Singh et S. Ilahi, *J. Indian. Chem. Soc.*, 14 (1937) 376.

Reçu le 19 juillet 1948

SOME NOTES ON THE REACTION BETWEEN FERRIC AND THIOCYANATE IONS

by

T. C. J. OVENSTON AND C. A. PARKER

Royal Naval Scientific Service, British Admiralty (England)

INTRODUCTION

The investigations to be described were concerned mainly with the determination of traces of iron in beryllium compounds. Some of the conclusions reached however, are of general application to the absorptiometric determination of ferric iron as thiocyanate and are, therefore, given in some detail. The thiocyanate reaction was chosen because the colour can be developed in strongly acid solution, and under suitable conditions the reaction is very sensitive. Although the colour intensity is extremely dependent upon the composition of the solution it was considered that by control of conditions an accurate and reproducible method could be developed.

It is not proposed to quote fully the very voluminous literature on this reaction but some more recent fundamental studies may be mentioned. It has been established[1, 2, 3, 4] that in very dilute mixtures of Fe^{+3} and CNS^- ions the principal coloured substance is the complex ion $Fe(CNS)^{+2}$ which shows an absorption maximum at 447.5 mμ with a molecular extinction coefficient of 4700[4]. Owing to the ionization of this complex and the tendency to form higher complexes, the colour intensity of the solution is highly dependent upon the concentration of thiocyanate. This is still true even when the thiocyanate is present in large excess, as normally occurs when the reaction is applied to the determination of iron. The effect of an increase in thiocyanate concentration is to cause the absorption peak of the solution to shift to longer wavelengths with greatly increased intensity. Therefore, accurate control of thiocyanate concentration is necessary and volumetric standardization of the thiocyanate reagent is recommended for quantitative work[5].

The choice of a suitable medium is complicated by the formation of other ferric complexes[6, 7]. The formation of $FeCl^{+2}$ (in chloride solutions) and $Fe(OH)^{+2}$ (at low acidities) will tend to reduce the colour intensity, and the more pronounced effect of sulphate ions in depressing the formation of the thiocyanate complexes[8] is similarly due to the formation of ferric sulphate complexes[9]. In spite of the latter effect it was decided in the present study to use a sulphuric acid medium since the disadvantage of a slight loss of sensitivity would be more than offset by the ease of solution of beryllium oxide in this acid and the readiness with which subsequent adjustment of the excess acidity a to known value could be made. Furthermore, such a method would be of general application since solutions containing other anions could readily be transformed to the required condition by fuming with sulphuric acid (with the prior addition of nitric acid in the presence of organic compounds). Ammonium persulphate was chosen to ensure complete oxidation of the iron in the final coloured solution. This proved to be a very suitable choice, and the excess of this reagent has been found to have a beneficial effect upon the stability of the coloured complexes.

The general conditions of the test having been chosen, a detailed investigation was made of the effect of various factors upon the wavelength of maximum absorption and the extinction coefficient of the solution, since this ground does not appear to have been covered by previous investigators for sulphuric acid solutions containing high beryllium sulphate concentrations. Particular attention was paid to the effect of temperature upon the stability and extinction of the solution; the high temperature coefficient found for the latter emphasizes the need for precise temperature control when calibrating photoelectric instruments for the determination of iron by the thiocyanate method.

1. Procedure used for the Determination of Iron in Beryllium Compounds

The beryllium compound, equivalent to 0.25 g of BeO, was converted to sulphate and brought into solution in a total volume of about 7 ml, containing an excess of sulphuric acid equivalent to 3 ml of 10 N H_2SO_4. 1 ml of 0.5% w/v ammonium persulphate solution was added and the solution mixed and stood at room temperature for one minute. Then 1 ml of 20% w/v ammonium thiocyanate solution was added, and after further mixing the solution was stood for at least 10 minutes in the dark at 20%. The solution was then diluted to 10 ml and the extinction at 475 mμ measured with a Beckman photoelectric spectrophotometer using a cell of nominal thickness of 1 cm. This measurement was made within 30 minutes of the addition of the thiocyanate, and the solution was maintained at 20° C until immediately before measurement.

The extinction was corrected for actual cell thickness, and the extinction of a reagent blank was deducted, the iron content in parts per million being then obtained by reference to a calibration graph.

A corrected extinction of 0.005 was found to correspond to 0.035 parts per million of Fe, and this was regarded as the ultimate sensitivity per 1 cm thickness of solution.

2. Effect of Acidity upon the stability of the Colour

A series of mixtures containing the appropriate concentration of beryllium

References p. 284.

sulphate and ferric iron was examined by the method already described except that the concentration of sulphuric acid was varied. Extinctions at 475 mμ were measured for each solution over a period of time from the commencement of the reaction. At acid concentrations up to 3 *N* the colour intensity remained constant for about ½ to 1 hour after the commencement of the reaction, and then faded, the rate of fading being greatest at high acidity. At acid concentrations in the region of 5 *N* the solutions tended to become turbid on standing and were considered unsuitable for absorptiometric treatment. Similar effects were noted in the absence of beryllium sulphate. An acid normality of 3 was found to give sufficiently stable solutions provided the measurements were made fairly soon after the addition of the thiocyanate, and since this condition offers certain other advantages (to be discussed later) when beryllium sulphate is present it was chosen as the optimum condition for the present work. As will be seen later, in the absence of additional sulphate ion an acid normality of between 1.5 and 2 is preferable.

3. Effect of Acidity upon the Intensity of the Colour

In a further set of experiments equal quantities of iron were reacted in solutions of varying acidity and the extinction of each measured at 475 mμ exactly 20 min after the addition of the ammonium thiocyanate. The results are shown in Fig. 1, where extinction is plotted against final acid normality. When no beryllium is present the greatest sensitivity is obtained at very low acid concentrations, but under these circumstances the acid concentration is critical. In the region of 1.5–2.0 normal the sensitivity is at a minimum but the acid concentration is not critical. PETERS AND FRENCH[10], using hydrochloric acid, found the maximum colour intensity developed in 0.01 *N* solutions. They ascribe the decrease in colour at higher p_H to hydrolysis and suggest that the decrease at higher acidities may be partly due to a reduction in the ionization of thiocyanic acid. The decrease of sensitivity obtained by using 1.5–2.0 normal sulphuric acid is thought by the present authors to be outweighed by the far greater ease of control at this higher acidity. High acidities of this order are commonly used in metallurgical analysis[5, 11].

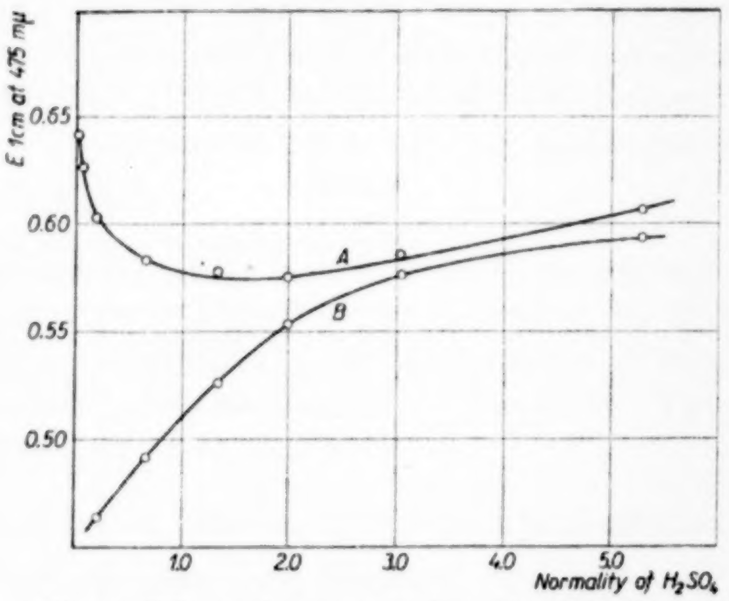


Fig. 1. Effect of concentration of sulphuric acid upon adsorption of ferric thiocyanate complex

(A) 4 μg/ml Fe^{+3} $BeSO_4$ Nil
(B) 4 μg/ml Fe^{+3} $M/1$ $BeSO_4$

The presence of beryllium sulphate in molar concentration causes a decrease in sensitivity at all acid concentrations (this effect can no doubt be referred back to the effect of sulphate ions[8]). The effect is very marked at low acidities but is only slight at high acidities. The acid concentration is least critical at high acidities although in the region of 5 *N* solutions a turbidity develops rather rapidly. The choice of a normality of 3 as the optimum acidity under such conditions is thus readily made. Around this normality the concentration is not unduly critical and the presence of the beryllium sulphate results in only a slight decrease in the colour intensity, and there is no danger of the development of turbidity in the solution.

4. *Effect of Thiocyanate Concentration upon the Absorption Spectrum of the Solution*

A series of solutions (solutions "A") were prepared, containing 30 μg of added ferric iron and enough sulphuric acid and beryllium sulphate to provide final concentrations (after dilution to 10 ml) of 3 *N* and 1 *M* respectively. These were reacted in the normal manner with varying quantities of thiocyanate corresponding to final concentrations of between 7.5% and 0.02% w/v of NH_4SCN. A similar set of experiments was carried out in the absence of beryllium sulphate and at an acidity corresponding finally to 1.7 *N* (solutions "B"). After standing at 20° C for 10 min, the absorption spectra of the solutions between 400 and 600 mμ were rapidly measured, using a Beckman photoelectric spectrophotometer.

It was found that, within experimental error, the wavelength of peak absorption was the same for "A" and "B" solutions at any given thiocyanate concentration, but varied with thiocyanate concentration in the manner shown in Table I. The absorption band was wide and the extinction values varied only very slightly within about ± 3 mμ of the maximum.

TABLE I

SHIFT OF ABSORPTION BAND WITH THIOCYANATE CONCENTRATION

% w/v of ammonium thiocyanate in final solution	Wavelength of absorption maximum mμ
7.5	480
4.0	480
2.0	477
1.0	470
0.2	456
0.02	450

These results are of interest when considered in relation to the experiments of FRANK AND OSWALT[4], who give 447.5 mμ as the wavelength of maximum absorption of $Fe(SCN)^{+2}$, and found that when working with 0.0003 *M* ferric ion there was evidence for the formation of higher complexes when the $(SCN)^-$ concentration was greater than ten times that of the ferric ion. In the present experiments, working with somewhat lower ferric ion concentrations, the effect of this higher complex formation is reflected in the pronounced shift of the absorption maximum towards higher wavelengths as the concentration of $(SCN)^-$ is increased.

From the analytical point of view the effect of thiocyanate concentration on the colour intensity is of particular interest. Extinctions at 475 mμ have therefore been plotted as a function of thiocyanate concentration (see Fig. 2). This concentration would appear to be least critical at its highest value, but in this region solution "A" became turbid quite rapidly and was considered unsuitable for quantitative work. The thiocyanate concentration may be reduced to 2% w/v without serious loss of sensitivity and without becoming unduly critical. At this point a change of 1% in the $(CNS)^-$ concentration results in a change of 0.47 and 0.34% respectively in the extinction values of solutions "A" and "B". This concentration of thiocyanate was chosen for all further work.

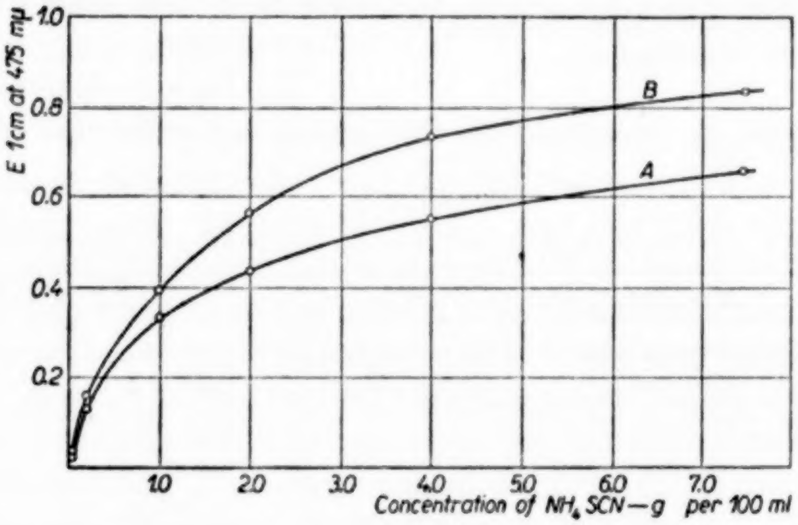


Fig. 2. Effect of concentration of ammonium thiocyanate upon the extinction of ferric thiocyanate complex at 475 mμ

(A) 2.97 μg/ml Fe^{+3} $1.7N$ H_2SO_4

(B) 3.92 μg/ml Fe^{+3} $3.0N$ H_2SO_4 $1.0M$ $BeSO_4$

5. *Effect of Temperature upon the Stability and Intensity of the Coloured Complexes*

The rate of fading of the thiocyanate complexes is influenced considerably by change of temperature. This effect was investigated using the "Spekker" Photoelectric Absorptiometer fitted with a special thermostat attachment[12]. The light source was a mercury lamp used in conjunction with an Ilford 604 filter, and the intensity of the colour was thus measured by its extinction at 546 mμ. Extinction-time curves obtained in this way are shown in Fig. 3 (curves A, B, C, D) for solutions containing beryllium sulphate at an acid normality of 3.

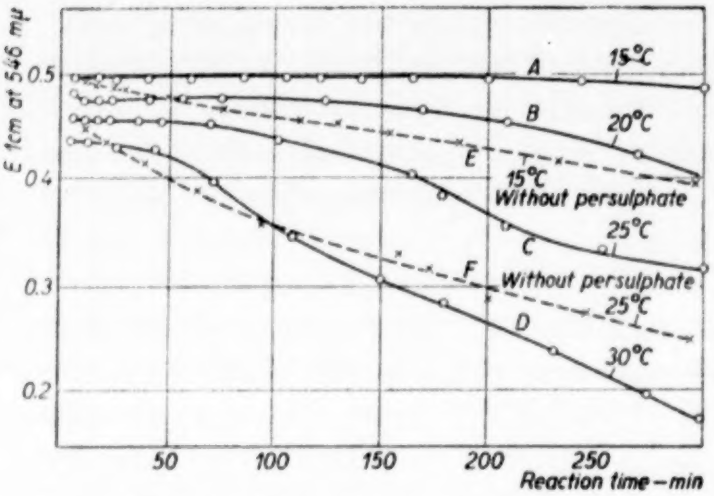


Fig. 3. Effect of temperature upon the stability of ferric thiocyanate

It can be concluded that a rise in temperature results in (i) a marked increase in the rate of fading after the initial stable period, and (ii) a decrease in the intensity of the colour initially developed. Similar effects were found at an acid normality of 1.7 in the absence of beryllium sulphate. Temperature coefficients of the second effect have been derived in Table II from extinctions measured 20 min after the addition of the reagent.

The high coefficients are no doubt due to the increase in ionization of the complexes with rise of temperature.

TABLE II

EFFECT OF TEMPERATURE ON INITIAL EXTINCTION AT 546 mμ

Temperature °C	$M/1$ BeSO$_4$ and $3N$ H$_2$SO$_4$		1.7 N H$_2$SO$_4$	
	Extinction at 546 mμ	Temp. Coeff. % per °C	Extinction at 546 mμ	Temp. Coeff. % per °C
15	0.495		0.473	
20	0.472	0.95	0.457	0.69
25	0.454	0.78	0.447	0.44
30	0.430	1.08	0.439	0.36

Since the difference between the average daily laboratory temperature is summer and winter usually amounts to 10°C or more, errors of 10% may well be introduced if this effect is neglected. Even the daily temperature variation is generally sufficient to cause an appreciable error. It is therefore important that the reaction be carried out with reagents brought to a uniform temperature, say 20°C, and that the final coloured solution be adjusted to this temperature in a thermostat before measurement. The slight warming or cooling taking place during the short time between removal from the thermostat and actual measurement can safely be neglected.

6. *Effect of Ammonium Persulphate*

The addition of 1 ml of 0.5% ammonium persulphate solution is sufficient for the immediate oxidation of the iron to the ferric condition. The concentration of persulphate is not critical, and the only effect observed was in the case of very high persulphate concentrations, in the absence of berryllium sulphate and at

References p. 284.

low acidities, where a slight reduction in the colour intensity was observed (*e.g.*, at a final acid normality of 0.2 *N*, a twenty-fold increase in the persulphate concentration resulted in a reduction of 4% in the colour intensity). The effect is no doubt analogous to that produced by the addition of large quantities of sulphate ion.

The stabilizing effect of persulphate upon the colour was shown in the following way. Extinction time curves were obtained in the absence of persulphate with the "Spekker" Absorptiometer at controlled temperatures of 15° C and 25° C (see Fig. 3, curves E and F). The shapes of the curves so obtained are quite different from those obtained in the presence of persulphate, and indicate an initial period of comparative instability. The improved stability shown in the presence of persulphate may be due to an inhibition of the reduction of the ferric complex by the excess of thiocyanate.

7. *Effect of Light upon the Stability of the Complexes*

The coloured iron solution is known to be light sensitive[8]. The effect of exposure to diffuse daylight upon the rate of fading was therefore briefly investigated. A normal test was carried out in the presence of beryllium sulphate, and after standing for twenty minutes in the dark it gave an extinction at 475 mμ of 0.686. It was then exposed to diffuse daylight for four hours at a temperature of approximately 15° C and the extinction had then fallen to 0.603. A control test carried out under identical conditions of temperature but completely protected from light faded from 0.689 to 0.668 in the same period. It is clear that exposure to daylight produces an appreciable increase in the rate of fading and it is therefore desirable to avoid undue exposure between the addition of the reagent and the measurement of the colour.

SUMMARY

A spectrophotometric study has been made of the reaction between ferric and thiocyanate ions in sulphuric acid solution. The effects of acidity, thiocyanate concentration, persulphate concentration, temperature, light and added beryllium sulphate upon the stability and colour intensity of the solution are described.

For analytical applications in the absence of added sulphate ions the best results are obtained at an acid normality of 1.5 to 2.0, while in the presence of beryllium sulphate at molar concentration it is desirable to increase the acid normality to 3.0. Precise control of thiocyanate concentration and temperature is required. The solutions obey Beer's law and an ultimate sensitivity of 0.035 p.p.m. of Fe is obtained when using a 1 cm cell.

RÉSUMÉ

La réaction entre les ions ferriques et thiocyaniques, en solution sulfurique, a été étudiée spectrophotométriquement. Les effets que l'acidité, la concentration du thiocyanate et du persulfate, la température, la lumière et le sulfate de béryllium additionnel ont sur la stabilité et sur l'intensité de la coloration de cette solution ont été décrits.

Pour les applications analytiques, en l'absence des ions sulfuriques additionels, les meilleurs

References p. 284.

résultats sont obtenus avec une normalité acide de 1.5 à 2.0; d'autre part, en présence de sulfate de béryllium, il est préférable d'augmenter la normalité acide jusqu'à 3.0. Il faut régler la concentration en thiocyanate, ainsi que la température, d'une manière précise. Les solutions suivent la loi de Beer, et l'emploi d'une cellule de 1 cm donne une sensibilité de 0.035 p.p.m. de Fe.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktion zwischen Ferri- und Thiocyanationen in schwefelsauerer Lösung wurde spektrophotometrisch untersucht. Der Einfluss von p_H, Thiocyanat- und Persulphatkonzentration, Temperatur und Licht sowie von beigefügtem Berylliumsulphat auf die Färbung der Lösung, was Beständigkeit und Intensität betrifft, wurde beschrieben.

Bei Anwendung zu analytischen Zwecken erhält man die besten Resultate in Abwesenheit weiterer Sulphationen, bei einer Säurenormalität von 1.5 bis 2.0, während es in Gegenwart von Berylliumsulphat in molarer Konzentration von Vorteil ist, die Normalität der Säure auf 3 zu erhöhen. Thiocyanatkonzentration und Temperatur müssen genau kontrolliert werden. Die Lösungen folgen dem Beer'schen Gesetz und mit einer Zelle von 1 cm Dicke kann eine Empfindlichkeit von $3.5 \cdot 10^{-8}$ erreicht werden.

REFERENCES

[1] H. E. Bent and C. L. French, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 568.
[2] S. M. Edmonds and N. Birnbaum, *ibid.*, 63 (1941) 1471.
[3] R. K. Gould and W. C. Vosburgh, *ibid.*, 64 (1942) 1630.
[4] H. S. Frank and R. L. Oswalt, *ibid.*, 69 (1947) 1321.
[5] F. W. Haywood and A. A. R. Wood, *Metallurgical Analysis by Means of the Spekker Photoelectric Absorptiometer*, Adam Hilger, London (1944) 95–97.
[6] W. C. Bray and A. V. Hershey, *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934) 1889.
[7] E. Rabinowitch and W. H. Stockmayer, *ibid.*, 64 (1942) 335.
[8] F. D. Snell and C. T. Snell, *Colorimetric Methods of Analysis*, Vol. I, D. Van Nostrand, New York (1936) 283–284.
[9] A. Kiss, J. Abram, and I. Hegedus, *Z. anorg. Chem.*, 244 (1940) 98.
[10] C. A. Peters and C. L. French, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13 (1941) 604.
[11] E. J. Vaughan, *The Use of the Spekker Photoelectric Absorptiometer in Metallurgical Analysis*, Roy. Inst. Chem. Gt. Brit. Ireland, Monograph (1941) 25.
[12] B. R. Ingle Finch and C. A. Parker, *Chemistry and Industry* (1947) 257.

Received October 14th, 1948

REMARQUES SUR LES DÉFINITIONS DES ACIDES ET DES BASES

par

G. CHARLOT, S. LACROIX ET J. P. WOLFF

Laboratoire de Chimie analytique de l'Ecole de Physique et de Chimie,
Paris (France)

La définition classique des acides et des bases a été peu à peu abandonnée en faveur de définitions plus générales[1]. A l'heure actuelle, seules deux d'entre elles retiennent l'attention des chimistes: la définition de BRÖNSTED-LOWRY[2] et celle de LEWIS[3]. L'utilisation de ces théories a fait naître, particulièrement en Amérique, de nombreuses controverses[1]. Nous voudrions montrer ici quels sont, du point de vue de la chimie analytique, les avantages et les inconvénients respectifs de ces deux définitions.

LA THÉORIE DE LEWIS

LEWIS distingue deux types de réaction:

1. Les réactions d'oxydo-réduction qui correspondent à l'échange d'un ou plusieurs électrons entre le réducteur et l'oxydant; par exemple:

$$Ce^{+4} + Fe^{+2} \rightleftarrows Ce^{+3} + Fe^{+3}$$

2. Les réactions de mise en commun d'un doublet d'électrons entre un corps pouvant, grâce à sa structure électronique, céder une paire d'électrons et un corps qui peut la recevoir:

$$A + :B \rightleftarrows A:B$$

Par exemple:

$$Cl_3B + :NR_3 \rightleftarrows Cl_3B:NR_3$$

Pour souligner l'identité du mécanisme électronique de toutes les réactions du second type, LEWIS propose d'appeler tous les accepteurs de doublet électronique "acides" et tous les donneurs "bases".

Ainsi H^+, $AlCl_3$ seraient des acides; NH_3, l'éther, le dioxane seraient des bases.

Remarquons dès maintenant que cette définition, comme toutes les autres considérations électroniques, ne permet pas de savoir si, dans des conditions données, la réaction entre deux corps susceptibles de réagir l'un sur l'autre aura lieu effectivement.

Bibliographie p. 289.

Définitions

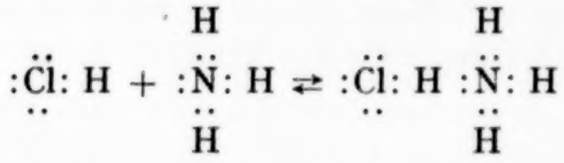
La première question qui se pose à propos de la théorie de Lewis est de savoir si le choix des termes "acides" et "bases" est heureux. La théorie de Lewis peut naturellement être acceptée et les analogies qu'elle permet de mettre en évidence utilisées sans qu'il soit nécessaire d'adopter les noms "acides" et "bases" qui ont déjà été choisis depuis longtemps pour des types de réactions plus restreints*.

I. M. Kolthoff[4] propose, afin d'éviter ces difficultés de langage le terme "protoacide" pour les "acides" de Lewis. La nomenclature la plus généralement adoptée maintenant est celle de Sidgwick: "accepteur" et "donneur".

Avantages et inconvénients de la théorie de Lewis

La théorie de Lewis présente le grand avantage d'unifier les raisonnements que l'on peut faire sur les différents types de réaction. Elle permet en outre de prévoir des réactions qui sont théoriquement possibles.

Cependant, dans certains cas usuels la théorie de Lewis ne permet pas de rendre compte aisément de l'expérience. Ainsi l'action de l'acide chlorhydrique "acide" sur l'ammoniaque "base" en milieu non-ionisant, doit s'écrire:



$$:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}:\mathrm{H} + :\overset{\overset{\mathrm{H}}{\cdot\cdot}}{\underset{\underset{\mathrm{H}}{\cdot\cdot}}{\mathrm{N}}}:\mathrm{H} \rightleftharpoons :\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}:\mathrm{H}\ :\overset{\overset{\mathrm{H}}{\cdot\cdot}}{\underset{\underset{\mathrm{H}}{\cdot\cdot}}{\mathrm{N}}}:\mathrm{H}$$

Avant d'aborder le point de vue particulier de la chimie analytique, il nous semple nécessaire d'indiquer un des plus graves inconvénients de la théorie de Lewis. Conçue essentiellement pour l'étude des réactions dans les solvants organiques non-ionisants, elle se heurte, lorsqu'on l'utilise dans les solvants ionisants (eau, alcool . . .) à des difficultés d'application souvent insurmontables.

En outre la théorie de Lewis ne souligne en rien le rôle particulier du solvant, lorsque les réactions ont lieu en solution.

LA THÉORIE DE LEWIS EN CHIMIE ANALYTIQUE

En chimie analytique l'expérience doit être autant que possible résumée par des nombres (constantes d'équilibre) à partir desquels on peut prévoir quantitativement les réactions.

La définition de Lewis est trop générale pour permettre de définir la force de ses "acides" et de ses "bases".

En effet, normalement, un "acide" serait d'autant plus fort qu'il fixerait plus intensément un doublet d'électrons; une "base" serait d'autant plus forte qu'elle céderait plus facilement ce doublet. Mais il faut remarquer que lorsque B réagit avec A, *il ne s'agit pas seulement d'un doublet électronique,* mais encore de la présence supplémentaire de A qui agit de façon particulière pour déformer la structure électronique de B et réciproquement B agit sur A. Si on veut mettre un nombre sur une telle liaison, il est nécessaire de parler du couple A–B et il devient alors impossible de dresser un tableau des "acides" et des "bases" classés par force décroissante.

---

* C'est cependant ce que Luder semble contester: "The proton theory (of acids and bases) contradicts the experimental data in restricting acid-base phenomena to proton transfer". "Acids and bases", p. 74[1].

LEWIS avait d'ailleurs lui-même souligné cette difficulté dont E. C. LINGAFELTER[5], I. M. KOLTHOFF[4], R. P. BELL[6] donnent quelques exemples:

Ag^+ est un "acide" très faible vis-à-vis de la "base" OH^-, car AgOH est pratiquement totalement ionisé, alors qu'il fixe NH_3 pour donner des complexes amminés. Par conséquent, NH_3 serait une base plus forte que OH^-. Si H^+ est "l'acide" il en va différemment, c'est alors OH^- qui est une "base" plus forte que NH_3.

Il est incontestable que certaines analogies existent, mais il y a de trop nombreuses exceptions pour que l'on puisse établir une liste unique des "acides" et des "bases" classés selon leur force.

LES DIVERS TYPES DE RÉACTIONS. DÉFINITIONS

Il faut, si l'on veut prévoir quantitativement les réactions au moyen de constantes, adopter des définitions moins générales.

Nous avons proposé, pour l'utilisation en chimie analytique, une généralisation de la définition de BRÖNSTED aux réactions d'échanges de particules autres que le proton[7].

Soit le système: $C + D \rightleftarrows C D$

Nous classerons ensemble toutes les réactions qui mettent en jeu la même particule D. C sera l'accepteur de D; le composé CD sera le donneur de la même particule. Nous définissons ainsi un couple accepteur-donneur. Connaissant les constantes correspondant à ces divers couples, nous pourrons prévoir toutes les réactions qui mettent en jeu D, par exemple:

$$C D + M \rightleftarrows C + M D$$

Il y a autant de types de réactions que de particules telles que D.

Des définitions existent déjà pour les acides, les bases, les complexes, les oxydants, les réducteurs, les sels; nous nous efforçons de les respecter.

1. La particule est le proton H^+:

$$F H \rightleftarrows F^- + H^+; \; NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H^+$$

Le donneur de protons sera appelé *acide* et l'accepteur *base* (BRÖNSTED).

Connaissant les constantes des divers couples acides-bases, les réactions entre les acides et les bases seront prévisibles.

Bibliographie p. 289.

2. La particule est un ion (autre que le proton) ou une molécule polaire:

$$\mathrm{Hg\,Cl_2 \rightleftarrows Hg\,Cl^+ + Cl^-}$$

Ici la particule est l'ion chlorhydrique Cl^-, $HgCl_2$ est le donneur de Cl^-, $HgCl^+$ est l'accepteur.

Connaissant les constantes de tous les couples accepteurs-donneurs de Cl^-, on prévoira quantitativement les réactions qui mettent en jeu Cl^-.

De même que BRÖNSTED étend la définition des acides à la fois aux molécules et aux ions donneurs de protons: FH, NH_4^+ sont des acides; par analogie, nous généralisons la définition des complexes (donneurs). Nous appelons complexes tous les composés en solution, ions ou molécules: $HgCl^+$, $HgCl_2$, $HgCl_3^-$ sont des complexes. Les acides sont les complexes du proton.

Nous réservons le nom de sels aux composés à l'état solide.

Remarques. 1. Les réactions d'oxydo-réduction présentent une analogie formelle avec les réactions précédentes, la particule échangée étant l'électron. Les formules et les modes de raisonnements sont analogues.

2. Les indicateurs entrent dans les types de réactions précédents. Ils ne peuvent être qu'indicateurs de l'activité d'une certaine particule en général. Les indicateurs comme le violet cristal, qui semblent avoir des propriétés plus générales[3], sont l'exception, et encore ils ne sont utilisables que pour un petit nombre de types de réactions.

3. Un grand nombre de réactions mettent en jeu l'échange de plusieurs particules. On peut les décomposer en plusieurs réactions élémentaires, comportant chacune une constante. Ainsi:

$$\mathrm{Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- \rightleftarrows \underset{\downarrow}{\underline{AgCl}} + 2\,NH_3}$$

peut être décomposée et prévue à partir de

$$\mathrm{Ag(NH_3)_2^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2\,NH_3} \quad \text{avec} \quad \frac{|\mathrm{Ag^+}|\cdot|\mathrm{NH_3}|^2}{|\mathrm{Ag(NH_3)_2^+}|} = K.$$

$$\text{et} \quad \mathrm{Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows \underset{\downarrow}{\underline{AgCl}}} \quad \text{avec} \quad |\mathrm{Ag^+}|\cdot|\mathrm{Cl^-}| = s$$

De même dans les solvants non-ionisants:

$$\mathrm{CH_3CO_2H + NH_3 \rightleftarrows CH_3CO_2NH_4}$$

peut se décomposer en:

$$\mathrm{CH_3CO_2H + NH_3 \rightleftarrows CH_3CO_2^- + NH_4^+}$$

réaction d'échange de H^+ prévisible à partir des constantes des couples acides-bases: $CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$ et NH_4^+/NH_3, et:

$$\mathrm{CH_3CO_2^- + NH_4^+ \rightleftarrows CH_3CO_2NH_4}$$

$CH_3CO_2NH_4$ est un complexe auquel correspond une constante de dissociation.

Ces constantes dans un solvant donné peuvent être rattachées au moins qualitativement aux constantes en solution aqueuse dans un certain nombre de cas.

4. Dans les solvants qui fixent ou qui cèdent des protons, l'échelle d'acidité est limitée par les propriétés acides et basiques du solvant ("levelling effect").

Il en est de même pour les autres types de réactions. Ainsi, dans HCN liquide considéré comme solvant, le solvant limite l'échelle d'acidité vers les milieux basiques par ses propriétés acides, puisqu'il peut céder des protons. Il limite d'autre part l'échelle des réactions avec CN^-, car il peut céder CN^-.

Bibliographie p. 289.

RÉSUMÉ

Dans l'état actuel de nos connaissances, il n'est pas possible de prévoir les réactions utilisées en chimie analytique en dressant un tableau unique des "acides" et des "bases" définis selon Lewis.

La définition la plus générale qui puisse être adoptée utilement consiste à mettre en évidence l'échange de particules (électrons, protons, ions, molécules) dans les réactions. On définit alors autant de types de réactions qu'il y a de particules.

Dans le cas où la particule échangée est le proton, on définit les acides et les bases selon Brönsted.

SUMMARY

In the present state of knowledge it is not possible to account for the reactions used in analytical chemistry by setting up a single table of the "acids" and "bases" defined according to Lewis.

The most general definition which can be usefully adopted involves taking into account the exchange of "particles" (electrons, protons, ions, molecules) in the reactions. It follows from this that there are as many types of reactions as there are "particles".

In accordance with the Brönsted theory, in the case where the "particle" exchanged is the proton, an acid-base reaction is involved.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei dem heutigen Stand unserer Kenntnis ist es nicht möglich, alle in der analytischen Chemie verwendeten Reaktionen wiederzugeben indem man eine einzige Tabelle der nach Lewis definierten "Säuren" und "Basen" aufstellt.

Die vorteilhafteste Definition allgemeiner Art gründet sich auf den Austausch von "Teilchen" (Elektronen, Protonen, Ionen, Molekülen) im Laufe der Reaktionen. Man erhält auf diese Weise ebenso viele Reaktionstypen, als es Teilchen gibt.

Wenn das ausgetauschte Teilchen ein Proton ist, spricht man, nach der Brönsted'schen Theorie, von einer Säure-Base-Reaktion.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Voir "Acids and bases" et "More acids and bases" recueils des articles parus dans *The Journal of Chemical Education*, Easton, Pennsylvania.

[2] J. N. Brönsted, *Rec. trav. chim.*, 42 (1923) 718.
J. N. Brönsted, *Z. physik. Chem.*, 169A (1934) 52 et 361.
J. N. Brönsted, *J. physik. Chem.*, 30 (1936) 377.
T. M. Lowry, *Chemistry and Industry*, 42 (1923) 43.
T. M. Lowry, *J. Chem. Soc.*, 123 (1923) 822.

[3] G. N. Lewis, Valence and Structure of Atoms and Molecules, *Chemical Catalog Company*, New-York 1923.
G. N. Lewis, *J. Franklin Inst.*, 226 (1938) 293.
G. N. Lewis et Bigeleisen, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 1144.
W. F. Luder, *Chem. Revs*, 27 (1940) 547.
W. F. Luder, S. Zuffanti, *The Electronic Theory of Acids and Bases*, J. Wiley and Sons, New-York 1946.

[4] I. M. Kolthoff, *J. Phys. Chem.*, 48 (1944) 51.

[5] F. C. Lingefalter, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 1999.

[6] R. P. Bell, *Quart. Revs London*, 1 (1947) 113.

[7] G. Charlot, J. P. Wolff et S. Lacroix, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 73.

Reçu le 13 décembre 1948

TANNIN AS A REAGENT IN QUALITATIVE ANALYSIS

by

H. HOLNESS

S. W. Essex Technical College, Walthamstow, London (England)

INTRODUCTION

This paper expands the subject of earlier ones written by the late Dr SCHOELLER and myself on further analytical applications of tannin. In these papers we studied the precipitation by tannin of zirconium[1], titanium[2], tin[3], and germanium[4] from both acid chloride and acid oxalate solution, and were able to arrive at a serial order of precipitability by tannin from acid chloride solution similar to that previously observed by SCHOELLER and his co-workers from oxalate solution.

In the paper describing the precipitation of titanium the mechanism of tannin precipitation was discussed, *viz.*, the neutralising by negatively charged tannin particles of the positive charge on colloidal suspensions of metallic hydroxides or basic compounds, yielding adsorption complexes by reciprocal flocculation. The fuller implication of this theory, embracing a much larger number of elements than at present described, is receiving attention and will be the subject of further communications. Meanwhile, it is sufficient to state that, as a result of the theory, all bases should form a tannin complex provided the correct condition of p_H is obtained, the weaker bases yielding a complex in acid solution, the stronger ones in alkaline solution.

Many of these tannin complexes are highly coloured bodies and this, in conjunction with their position in the serial order of precipitability can be made of considerable use in qualitative analysis particularly as it applies to the identification of single substances. It is the purpose of this paper to show how this use can be effected, both in the form of a routine preliminary test, and as a final confirmatory test for certain elements such as tin.

In the published work referred to above the acidities required for complete precipitation were expressed in terms of normality, the values being calculated from the amount of free acid present determined by titration using methylorange as the indicator. It is convenient to continue to use methylorange for this purpose as it reduces the number of complexes formed on the acid side of the indicator and thereby increases the selective action of the tannin.

The use of the reagent in the removal of the phosphate ion by the zirconium phosphate method has already been described[5].

EXPERIMENTAL

Preparation of Reagent

A 1% aqueous solution of Tannic Acid B.P. is used and is best prepared by dissolving the solid in a little boiling water and diluting to the required volume. The addition of a drop of dilute hydrochloric acid to the solution retards the hydrolysis of the reagent and a few drops of chloroform prevent the growth of moulds. Prepared in this way the solution remains stable for several months.

Procedure for Routine Preliminary Test

The substance under investigation is first brought into solution and made about normal in acid, preferably with HCl. A little of this acid solution in a 100 ml beaker is gently boiled with 1–2 g of solid NH_4Cl and 10 ml of a 1% soln. of tannin. *N* ammonia solution is added drop by drop with stirring to the gently boiling solution until the whole is just neutral, or only very faintly acid to methylorange — (test by withdrawing a drop on to a spotting plate or test paper). Any precipitate at this stage denotes the presence of those elements above the methylorange line in the table below, the colour in many cases serving as identification.

The addition of ammonia is continued, but once the acidity is reduced beyond the methylorange range the usefulness of the reagent is also reduced, for the complexes of all the bases except those of the very strong, are precipitated within a narrow range of p_H. Their colours in most cases are indistinguishable one from the other, and only those capable of easy recognition are included in the table.

SUMMARY OF COMPLEXES

Element	Colour* of ppt	Medium of pptn	Remarks
Ta	Yellow	Oxalate	Colour often modified by traces of iron when it may appear cream or even brown.
Zr	White	Chloride Nitrate	Soluble when boiled with ammonium oxalate. A specific test for Zirconium.
Sn	White	Chloride Oxalate Sulphate	
Ge	White	Chloride Oxalate Sulphate	In HCl soln. the ppt dissolves on warming, reappears on cooling. $GeCl_4$ boils at 86° C.
Nb	Red	Oxalate	Ppt turns bright yellow when boiled with $NH_2OH.HCl$ — reverts to red when oxidised with H_2O_2. A specific test for Niobium.
Ti	Orange	Chloride Oxalate Sulphate	

Element	Colour[*] of ppt	Medium pptn of	Remarks
Bi	Yellow	Chloride Oxalate Nitrate Sulphate	In HCl or HNO_3 solution this is a specific test for Bismuth.
Th Sb	White	Chloride Oxalate Nitrate	
Mo as MoO_4^{-2}	Red	Oxalate	Red colour only in HCl soln. Ppt soluble in excess ammonia.
Ce(ic)	Dark brown	Nitrate Sulphate	Formed by oxidising the cerous ppt in alkaline soln. with H_2O_2 and then acidifying.
Methylorange			Methylorange
Fe(ic)	Purple	Oxalate Chloride Sulphate	A very delicate test for minute traces of iron. Tends to discolour other ppts. Its formation may be used as an indicator in tannin pptn. Specific for Fe.
V as VO_2^-	Blue-black	Oxalate Chloride	The colour is specific for Vanadium.
U as UO_2^{+2} Cu	Dark brown	Chloride Nitrate Sulphate	
Ce(ous)	Slate-blue	Nitrate Sulphate	Formed from any cerium soln. Turns brown when oxidised with H_2O_2. Specific for Cerium.
W as WO_4^{-2}	Mustard yellow	Chloride	Changes to dark brown on acidification. Soluble in acid oxalate soln. Reverts to yellow ppt on slightly ammoniacal. Soluble in excess ammonia. A specific test for Tungsten.
as silico-, phospho- or borotungstate	–do–	–do–	These condensed tungstates require several minutes boiling before the ppt appears and this serves to differentiate them from the simple tungstate, otherwise their reactions are the same.

[*] In chloride and sulphate solutions these colours may be modified if much ferric iron is present—the white precipitates will be brown and the red ones will lose their brightness. The effect can be obviated by adding substantial amounts of solid ammonium oxalate to the solution.

Further addition of ammonia causes the partial solution of some complexes, probably due to ammine formation, (*e.g.*, Zn, Cu); while others pass completely into solution (*e.g.*, W, Mo, and Si).

The whole course of these precipitations can be reversed by adding *N* HCl to the boiling solutions or suspensions of the complexes, since with the exception of tungsten, each dissolves when the appropriate p_H value is reached. In the case of tungsten the yellow precipitate changes to brown as the methylorange line is passed and remains insoluble in the acid chloride solution. It is however, soluble in an acid oxalate solution.

Application to the Identification of Tin

In the usual system of qualitative analysis tin falls in Group IIB of the scheme and its final confirmation depends on its separation from antimony, both elements being present as their chlorides in HCl solution. The customary procedure is, first to remove the antimony by metallic reduction, and then to test the resulting solution for stannous tin using a solution of mercuric chloride. A number of metals have been proposed for this reduction, but the most commonly used seems to be iron in the form of wire. Now if antimony is present in any quantity, it may well *protect* the iron from acid attack[6] when little reduction will result: on the other hand, if reduction does take place, co-precipitation of tin will also occur[7] and so, if the tin is only present in small amounts, it may well escape detection. EVANS AND HIGGS have recently examined this reduction process and find that co-precipitation of tin occurs with all metals except nickel[8]. But nickel, like iron, is *protected* by certain concentrations of $SbCl_3$ in HCl solution[9]; thus the usual method of confirming tin has little to recommend it.

The fact that tin forms a tannin complex in acid oxalate solution and is not precipitated by H_2S while in this medium, offers a more attractive alternative method for its confirmation. It has become established practice in these laboratories, first to remove the antimony as sulphide by H_2S precipitation from oxalate solution and then to precipitate the tin by tannin from the filtrate. While there is some slight co-precipitation of tin with the Sb_2S_3 the loss is very much smaller than that encountered in the metallic precipitation method.

Procedure

Neutralise the soln containing $SnCl_4$ and $SbCl_3$ with ammonia, add 5 g of oxalic acid crystals, boil and pass H_2S-filter.

Precipitate Orange ppt of Sb_2S_3 confirms Antimony	*Filtrate.* Boil off H_2S, add *one drop* of a 1% soln. of $FeCl_3$ (as an indicator), 2–3 g of solid NH_4Cl and 10 ml of a 1% soln. of tannin. Boil and add *N* ammonia drop by drop until the purple colour of the iron tannin complex is just *not* formed*. Boil. A white or cream ppt confirms Tin.

* If the purple colour is formed it may readily be dispelled by the addition of a drop of *N* HCl.

This method commends itself in that it makes use of a cheap, easily prepared reagent, and forms a bulky and flocculent precipitate, thus allowing small amounts of the element to be detected easily.

SUMMARY

The tannin complexes of Bismuth and Cerium are described for the first time and the use of the reagent advocated as a routine test in the qualitative analysis of single substances. The specificity of the test is claimed for several elements.

The usual qualitative group separation of tin is criticised and an alternative method offered.

RÉSUMÉ

Les complexes du bismuth et du cérium avec le tanin sont décrits pour la première fois. Le tanin est préconisé pour des analyses qualitatives courantes de substances pures. Ce réactif est spécifique pour plusieurs substances.

L'analyse qualitative usuelle pour le groupe de l'étain est discutée et une méthode est proposée.

ZUSAMMANFASSUNG

Die Tanninkomplexe von Wismut und Cerium werden zum ersten Mal beschrieben und die Benutzung des Tannins zur Routineprobe bei der qualitativen Analyse reiner Stoffe empfohlen. Die Spezifizität der Probe wird für mehrere Elemente beansprucht.

Die gewöhnliche qualitative Gruppentrennung von Zinn wird kritisiert und eine andere Methode vorgeschlagen.

REFERENCES

[1] W. R. Schoeller, *Analyst*, 69 (1944) 259.
[2] W. R. Schoeller and H. Holness, *id.*, 70 (1945) 319.
[3] H. Holness and W. R. Schoeller, *id.*, 71 (1946) 70.
[4] H. Holness, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 245.
[5] H. Holness and G. Mattock, *Analyst*, 74 (1949) 43.
[6] O. P. Watts, *Trans. Electrochem.* Soc., 67 (1935) 259.
[7] K. K. Järvinen, *Z. anal. Chem.*, 62 (1923) 184.
[8] B. S. Evans and D. G. Higgs, *Analyst*, 69 (1944) 291.
[9] H. Holness, *J. Soc. Chem. Ind.*, 67 (1948) 238.

Received August 5th, 1948

PRECIPITATIONS BY COPPER IN PRESENCE OF ALKALI CYANIDES AND ALKALI

by

MORITZ KOHN

Chemical Laboratory of the Technical University in Vienna (Austria)

NERNST[1] reported more than fifty years ago that copper in a solution of potassium cyanide, if wrapped up in platinum wire, produces hydrogen:

$$2\,Cu + 4\,KCN + 2\,H_2O \rightarrow 2[Cu(CN)_2]K + 2\,KOH + H_2$$

It was observed that even without platinum and even in the presence of alkali, reductions with copper and alkali cyanide can be carried out. In this way arsenious acid, antimony and bismuth compounds can be reduced to elemental arsenic, antimony and bismuth, while cuprous alkali cyanide is formed at the same time.

If 10 ml of a solution, (prepared by mixing of 10 g As_2O_3, 12 g NaOH and 100 g water) 1 g NaCN and 0.5 g copper wool are heated to boiling, elemental arsenic is precipitated. This reaction can be explained by the equation:

$$3\,Cu + 6\,NaCN + 3\,HOH + As(ONa)_3 \rightarrow 3[Cu(CN)_2]Na + 6\,NaOH + As$$

Antimony chloride can be reduced according to the equations:

1. $SbCl_3 + 6\,NaOH \rightarrow 3\,NaCl + Sb(ONa)_3 + 3\,H_2O$.
2. $3\,Cu + 6\,NaCN + 3\,HOH + Sb(ONa)_3 \rightarrow 3[Cu(CN)_2]Na + 6\,NaOH + Sb$.

0.5 g $SbCl_3$ were dissolved in 60 ml 10% sodium hydroxide and filtered. 10 ml of the clear filtrate were heated to boiling with 0.5 g copper wool and 1 g NaCN for the precipitation of the antimony. Tartaric acid may be added in order to facilitate the solubility of the antimony compounds.

However tartaric acid is necessary to dissolve the bismuth compounds which are reduced to bismuth by copper and sodium cyanide.

2.5 g bismuthoxychloride, 8 g NaOH, 3 g tartaric acid, 100 g water are heated and the mixture filtered. 10 ml of the filtrate give on heating to boiling with 0.5 g copper wool and 1 g NaCN the precipitate of metallic bismuth:

$$3\,Cu + 6\,NaCN + Bi(OH)_3 \rightarrow 3[Cu(CN)_2]Na + 3\,NaOH + Bi$$

If these reactions are carried out in a platinum dish, with the clean copper metal in contact with the polished platinum, the precipitations of As, Sb and Bi do not only take place on the surface of the copper, but also cover the platinum.

The experiments described above represent to a certain extent the inversion of former investigations[2]. At that time it was observed that alkaline copper solutions (FEHLING solution or alkaline copper sulfate glycerol solutions) are reduced by arsenic, antimony and bismuth to elemental copper:

1. $3CuO + 2As + 3H_2O = 2As(OH)_3 + 3Cu$
2. $3CuO + 2Sb + 3H_2O = 2Sb(OH)_3 + 3Cu$
3. $3CuO + 2Bi + 3H_2O = 2Bi(OH)_3 + 3Cu$

SUMMARY

I. Alkaline solutions of As_2O_3 and $Sb(OH)_3$ are reduced by copper in presence of NaCN to As and Sb.

II. Alkaline bismuth solutions in presence of tartaric acid are reduced by Cu and NaCN to Bi.

III. If a platinum dish is used for these reactions the precipitations do not only cover the copper but also the platinum.

RÉSUMÉ

I. Les solutions alcalines de As_2O_3 et de $Sb(OH)_3$ sont réduites en arsenic et en antimoine élémentaires, par le cuivre, en présence de cyanure de sodium.

II. Les solutions alcalines de bismuth sont réduites en bismuth élémentaire, par le cuivre et le cyanure de sodium, en présence d'acide tartrique.

III. Si le platine est utilisé pour effectuer ces réactions, les précipités qui se forment se déposent non seulement sur le cuivre, mais également sur le platine.

ZUSAMMENFASSUNG

I. Alkalische Lösungen von As_2O_3 und $Sb(OH)_3$ werden durch Kupfer in Gegenwart von NaCN zu Arsen und Antimon reduziert.

II. Alkalische weinsaure Wismutlösungen werden durch Kupfer in Gegenwart von NaCN zu Wismut reduziert.

III. Wenn eine Platinschale für diese Reaktionen benützt wird, bedecken die Fällungen nicht nur das Kupfer, sondern auch das Platin.

REFERENCES

[1] W. NERNST, *Ber.*, 30 (1891) 1560.
[2] M. KOHN, *Monatsh.*, 42 (1921) 87.

Received November 1st, 1948

SOME REACTIONS OF FERROCYANIDES AND FERRICYANIDES

by

MORITZ KOHN

Chemical Laboratory of the Technical University in Vienna (Austria)

The ferricyanides of copper, cadmium, cobalt and nickel are more easily soluble than the corresponding ferrocyanides. This can be observed when a solution of salts of these metals is precipitated with potassium ferricyanide and then potassium ferrocyanide is added. Potassium ferricyanide is regenerated in the solution, while the precipitates now consist of the more difficultly soluble and characteristically coloured ferrocyanides.

I. 3 ml 1/10 M $CuSO_4 + 5H_2O$ were precipitated with 3 ml 1/10 M potassium ferricyanide and 3 ml 1/10 M potassium ferrocyanide are added. The yellow green copper ferricyanide disappears and brown copper ferrocyanide is formed.

II. 3 ml 1/10 M $CdCl_2 + 2H_2O$ is treated in the same way. The yellow cadmium ferricyanide is transformed into white cadmium ferrocyanide. After addition of a saturated solution of sodium chloride the slimy pure white cadmium ferrocyanide conglomerates can be filtered and washed with sodium chloride solution.

III. 3 ml 1/10 M $NiCl_2 + 6H_2O$ are treated in the same way. The brown yellow nickel ferricyanide disappears, and the light green nickel ferrocyanide is formed.

IV. 3 ml 1/10 M $CoCl_2 + 6H_2O$ is treated in the same way. The red cobalt ferricyanide is transformed into the grey green cobalt ferrocyanide.

Sodium oxalate as well as potassium oxalate react with the ferricyanides of Cu, Cd, Zn, Ni and Co forming the alkali double oxalates of these metals and alkali ferricyanide. Ammonium oxalate reacts in the same way with the ferricyanides of Cu, Cd, Zn and Ni. In all the following experiments cold saturated solutions of $Na_2C_2O_4$ and $(NH_4)_2C_2O_4$ and a 3% solution of $K_2C_2O_4$ were used, and 3 ml 1/10 M Cu, Cd, Zn, Ni and Co were precipitated with 2 ml 1/10 M $K_3[Fe(CN)_6]$:

I. $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$: The addition of 4 ml $Na_2C_2O_4$, 4 ml $(NH_4)_2C_2O_4$ or 5 ml $K_2C_2O_4$ produces green solutions.

II. $Cd_3[Fe(CN)_6]_2$: After addition of 10 ml $Na_2C_2O_4$ to the precipitate a clear solution is formed for a moment but the crystallization of the double oxalate takes place shortly. 20 ml $K_2C_2O_4$ or 14 ml $(NH_4)_2C_2O_4$ can also be used to carry out the double decomposition.

III. $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$: After addition of 3 ml $Na_2C_2O_4$, 5 ml $(NH_4)_2C_2O_4$ or 5 ml $K_2C_2O_4$ to the precipitate of zinc ferricyanide a clear solution is formed.

IV. $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$: 10 ml $Na_2C_2O_4$, 15 ml $K_2C_2O_4$ or 9 ml $(NH_4)_2C_2O_4$ form clear solutions.

V. $Co_3[Fe(CN)_6]_2$: The addition of 14 ml $Na_2C_2O_4$ or 15 ml $K_2C_2O_4$ produces clear solutions.

If $K_4[Fe(CN)_6]$ is added to the solutions of the ferricyanides of Cu, Cd, Zn, Ni and Co in the oxalates, the ferrocyanides of these metals are precipitated.

In its behaviour to ammonium oxalate the cobalt ferricyanide differs from the ferricyanides of Cu, Cd, Ni, Zn. Unexpectedly the cobalt ferricyanide is very difficultly soluble in a cold saturated solution of ammonium oxalate. It can be proven in the following way:

1 ml 1/300 M $CoCl_2 + 6H_2O$ are mixed with 1 ml 1/300 M $K_3[Fe(CN)_6]$ (*i.e.*, 0.0007 g $Co_3[Fe(CN)_6]_2$) and the mixture diluted to 30 ml with $(NH_4)_2C_2O_4$. After 24 hours the precipitate conglomerates and settles. 1.5 g $(NH_4)_2C_2O_4$ were added now and the mixture filtered. Sodium sulphide produces in the clear filtrate only a trace of black CoS.

1 ml 1/300 M $K_3[Fe(CN)_6]$ was mixed with 1.5 ml 1/300 M $CoCl_2 + 6H_2O$. 28.5 ml $(NH_4)_2C_2O_4$ and after 6 hours 1.5 g $(NH_4)_2C_2O_4$ were added in order to complete the agglomeration of the red cobalt ferricyanide.

In the presence of nickel ferricyanide the cobalt ferricyanide first forms emulsions:

5 ml 1/10 M $NiCl_2 + 6H_2O$ and 1 ml 1/10 M $CoCl_2 + 6H_2O$ and 4 ml 1/10 M $K_3[Fe(CN)_6]$ are mixed. The red colour of $Co_3[Fe(CN)_6]_2$ can be detected. The addition of 65 ml $(NH_4)_2C_2O_4$ produces a slightly turbid emulsion. If the mixture is kept protected from light for sometime the precipitate of cobalt ferricyanide agglomerates and settles.

SUMMARY

I. The ferrocyanides of Copper, Cadmium, Zinc, Nickel and Cobalt are more difficultly soluble than the corresponding ferricyanides.

II. The ferricyanides of Cu, Cd, Ni, Co, Zn react with sodium oxalate or potassium oxalate forming alkali double oxalates of these metals and alkali ferricyanide.

III. The ferricyanides of Cu, Cd, Ni, and Zn react with ammonium oxalate forming the ammonium double oxalates of these metals and ammonium ferricyanide.

IV. However cobalt ferricyanide is very difficultly soluble in ammonium oxalate.

RÉSUMÉ

I. Les ferrocyanures de cuivre, cadmium, nickel et cobalt sont plus difficilement solubles que les ferricyanures correspondants.

II. Les ferricyanures de Cu, Cd, Ni, Co, Zn réagissent avec l'oxalate de sodium ou l'oxalate de potassium pour donner des oxalates doubles de ces métaux et le ferricyanure alcalin.

III. Les ferricyanures de cuivre, cadmium, nickel et zinc réagissent avec l'oxalate d'ammonium pour former des oxalates doubles d'ammonium et de ces éléments, et du ferricyanure d'ammonium.

IV. Cependant, le ferricyanure de cobalt est très difficilement soluble dans l'oxalate d'ammonium.

ZUSAMMENFASSUNG

I. Die Ferrocyanide von Kupfer, Cadmium, Nickel, und Kobalt sind schwerer löslich als die entsprechenden Ferricyanide.

II. Die Ferricyanide von Cu, Cd, Ni, Co, Zn reagieren mit Natriumoxalat oder Kaliumoxalat unter Bildung der Alkalidoppeloxalate dieser Metalle und Alkaliferricyanid.

III. Die Ferricyanide von Cu, Cd, Zn, Ni reagieren mit Ammoniumoxalat unter Bildung der Ammoniumdoppeloxalate dieser Metalle und Ammoniumferricyanid.

IV. Das Kobaltferricyanid ist äusserst schwer löslich in Ammoniumoxalat.

Received November 1st, 1948

ON THE REACTIVITY OF INNERCOMPLEX-BONDED PALLADIUM

A NEW SPECIFIC TEST
FOR CYANIDES IN ALKALINE SOLUTIONS

by

F. FEIGL AND H. E. FEIGL*

Laboratorio da Produção Mineral, Ministerio da Agricultura, Rio de Janeiro (Brazil)

The majority of the chemical methods for the detection and determination of carbon monoxide are based on redox reactions of this gas with palladium and silver salts, whereby the metallic palladium or silver formed indicates both qualitatively and quantitatively the carbon monoxide present[1]. Other methods based on the formation of coloured metal components by the direct or indirect action of carbon monoxide have been developed recently[2]. One of the oldest and most widely used redox reactions is that with $PdCl_2$ which in ionic form can be written:

$$Pd^{+2} + CO + H_2O \rightarrow Pd^\circ + CO_2 + 2\,H^+ \qquad \text{I}$$

When the redox reaction is written as a molecular reaction with consideration of the anionic radicals (A) envolved, we get:

$$PdA_2 + CO + H_2O \rightarrow Pd^\circ + CO_2 + 2\,HA \qquad \text{Ia}$$

$$PdA_2 + CO + H_2O \rightarrow Pd^\circ + CO_2 + 2\,H^+ + 2\,A^- \qquad \text{Ib}$$

Analogous reactions are valid for redox reactions with silver salts. From Ia and Ib it seems obvious that the detection of carbon monoxide should also be possible by means of the detection of the acids or their anions which are formed. Clearly this form of a CO-test requires slightly soluble palladium and silver salts capable of reacting rapidly with carbon monoxide. We can expect a higher sensitivity, if the liberated anions can be detected before the equivalent amount of metallic palladium (silver) is visible.

In view of these considerations experiments were carried out with innercomplex palladium salts, *i.e.*, Pd-dimethylglyoximate, Pd-salicylaldoximate and Pd-8-hydroxiquinolinate. If redox reactions as stated in Ia and Ib take place, the liberated dimethylglyoxime, salicylaldoxime, or 8-hydroxiquinoline would be sensitively detectible with nickel or ferric ions. In the preliminary experiments illuminating gas was used instead of pure carbon monoxide, since we hoped to devise a method of detecting not only carbon monoxide, but also illuminating gas containing carbon monoxyde.

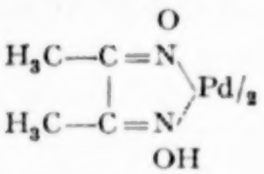
---

* Present address: Swarthmore College, Swarthmore, Pa.

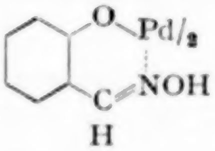
References p. 309.

The expected goal to find new tests for CO with innercomplex palladium-salts as solid reagents, has not yet been attained. Nevertheless a short report seems appropriate, since in the course of experiments some interesting observations were made concerning the reactivity of innercomplex-bonded palladium. Furthermore, a new sensitive and specific test for cyanides was devised.

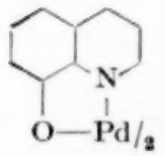
The innercomplex salts of palladium with dimethylglyoxime (I), salicylaldoxime (II) and 8-hydroxyquinoline (III) were prepared in the usual manner[3] by precipitation from weakly acidic solutions of $PdCl_2$ or Na_2PdCl_4.



(I)



(II)



(III)

To test the reactivity of compounds I–III toward carbon monoxide, suspensions in water were prepared through which illuminating gas was bubbled slowly. Also filter paper impregnated with the innercomplex palladium salts were brought into contact with illuminating gas. In no case a deposit of metallic palladium was observed; there was neither a darkening nor a changing of colour of the yellow salts. The reduction of Pd^{+2} to Pd^{+1} instead to Pd°, need not be considered because no reaction with dimethylglyoxime, salicylaldoxime or 8-hydroxyquinoline which would have been partly liberated was observed when the gas-treated suspensions or impregnated papers were tested with acetic acid solutions of nickel and ferric salts. Neither red Ni-dimethylglyoximate nor coloured Fe(3)-phenolates of salicylaldoxime or 8-hydroxiquinoline were obtained. Therefore reaction to Pd^{+1} did not occur.

The observed non-reactivity of carbon monoxide with the solid innercomplex salts could have been due to the strong bonding of the complex components in the crystal lattice. Therefore experiments were made with solutions of these salts in inert organic solvents. Since the presence of water is necessary for the redox reaction (see equations 1a and 1b) solvents which were miscible with water had to be used. It was found that Pd-salicylaldoximate and Pd-oxyquinolinate are easily soluble in dioxane, and that the yellow solution obtained can be diluted with relatively large amounts of water without causing reprecipitation. To a lesser extent the same is true of solutions of Pd-dimethylglyoximate. The solutions in dioxane-water mixtures in which molecular dispersed innercomplex palladium salts are present, were equally unreactive. This leads to the conclusion that the innercomplex bonds of the palladium in compounds I–III are too strong to allow a redox reaction with carbon monoxide. It seems that this reaction takes place only with palladium ions, according to equation 1. Obviously the concentration of palladium ions in water suspensions as well as in dioxane-water solutions is too small to make the redox reaction possible. These findings and considerations suggest that appropriate solid reactants should be sought among palladium salts with a higher water solubility and dissociability, than the hitherto examined compounds. It is probable that the same conditions are necessary for silver compounds to react with carbon monoxide*.

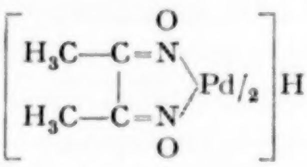
A surprising effect has been observed when filter paper impregnated with a yellow solution of Pd-dimethylglyoxime in ammonia or alkalihydroxides was exposed to illuminating gas. It was necessary to expose the paper only a few seconds to produce red Ni-dimethylglyoximate when the apparently unchanged reagent paper was spotted with an ammoniacal solution of a nickel salt. At first it was thought that a redox reaction with the carbon monoxide of illuminating gas had occurred with liberation of dimethylglyoxime. In order to determine the identification limit of the supposed test for carbon monoxide, this gas was developed by dehydration of a known amount of oxalic acid with concentrated sulphuric acid in the apparatus used in spot test analysis[4]. Even amounts of CO easily detectible by means of $PdCl_2$-paper, failed to give a positive reaction with a reagent paper impregnated with an alkaline solution of Pd-dimethylglyoximate. Therefore CO could not have been responsible for the liberation of dimethylglyoxime when the paper was exposed to illuminating gas. Other components of illuminating gas were then examined. H_2, CH_4, H_2S, C_2H_2 and C_2H_4 did not give a positive reaction. However, when the reagent paper was exposed a short time to vapours of hydrocyanic acid, a strongly positive reaction was observed. This proves that the reactivity of illuminating gas with our reagent paper is due to traces of HCN which was present in the illuminating gas; indeed illuminating gas bubbled through a potassium hydroxide solution lost its reactivity.

The reaction between alkaline solutions of Pd-dimethylglyoximate and cyanide ions can be demonstrated by the addition of an alkali cyanide to the yellow palladium solution. Decoloration occurs almost instantaneously and the colourless solution obtained by the dropwise addition of alkalicyanide reacts immediately with an ammoniacal nickel-salt solution, to form a red precipitate of Ni-dimethylglyoximate. To explain the mechanism of these phenomena, recent investigations by FEIGL AND SUTER[5] on the long-known solubility of Pd-dimethylglyoximate in ammonia[6] and potassium hydroxide[7] should be considered. The solubility of Pd-dimethylglyoximate in ammonia and potassium hydroxide is due to the formation of ammonium and potassium salts of a dimethylglyoxime-palladium acid. As shown by coordination-formula (I), only one of the H-atoms in the two NOH-groups of a dimethylglyoxime molecule is substituted by palladium. The other

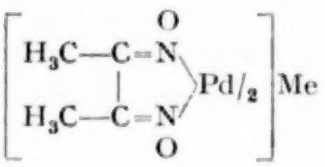
---

* Further experiments in this direction are being continued.

NOH-group is coordinated by its nitrogen atom with the palladium atom. Upon treatment with ammonia or alkalis the remaining two H-atoms of the NOH-groups are substituted by NH_4 and K, respectively. Since Pd-dimethylglyoximate contains two acid H-atoms, the coordination-formula (I) can be substituted by the formula (IV), which indicates the acid character and therefore corresponds to the formula of a dimethylglyoxime-palladium acid. In alkaline solutions we find then alkali salts of this acid. Such salts as well as some insoluble heavy metal salts of the acid have indeed been isolated[5]. The coordination-formula of such salts is given in (V).



(IV)



(V) Me = metal equivalent

If we designate the dimethylglyoxime molecule by DH_2, its monovalent acid radical by DH and its divalent acid radical by D, the following equations represent the precipitation of Pd-dimethylglyoximate and its dissolution by means of OH^--ions:

$$Pd^{+2} + 2\,DH_2 \rightarrow Pd(DH)_2 + 2\,H^+ \tag{2}$$

$$Pd(DH)_2 + 2\,OH^- \rightarrow [PdD_2]^{-2} + 2\,H_2O \tag{3}$$

In the alkaline solutions containing the ions $[PdD_2]^{-2}$, the palladium is present as part of an innercomplex anion according to formula (V). The innercomplex-bonded dimethylglyoxime is masked and does not react with nickel ions. The best way to prepare a solution of $[PdD_2]^{-2}$ ions consists in shaking Pd-dimethylglyoxime with cold 3 N KOH or NH_4OH and filtering off the undissolved and unchanged solid[*]. The yellow solutions in KOH are stable and can be heated without alteration. On acidifying the alkaline solutions yellow Pd-dimethylglyoximate is reprecipitated completely. The same occurs when CO_2 is bubbled for a sufficiently long time through the solution. The reprecipitation can be represented by

$$[PdD_2]^{-2} + 2\,H^+ \rightarrow Pd(DH)_2 \tag{4}$$

We observed that in alkaline solutions of Pd-dimethylglyoximate nearly all of the normally occurring reactions of palladium ion in acid and alkaline solutions will not take place. The masking of the reactions of palladium as shown in Table I indicates that the innercomplex anion $[PdD_2]^{-2}$ is very stable.

A remarkable exception from the high stability of innercomplex-bonded palladium in $[PdD_2]^{-2}$ ions, as indicated in the Table I, is the already mentioned deco-

---

[*] If dissolution of $Pd(DH)_2$ in ammonia is carried out by heating, a filtrate is obtained which Ni^{+2}, forming red $Ni(DH)_2$. It is probable that in this case the initially formed ammonium-salt partly undergoes the following transformation: $(NH_4)_2[PdD_2] \rightarrow [Pd(NH_3)_2]D + DH_2$. The liberated dimethylglyoxime then reacts with Ni^{+2} ions.

TABLE I

Reagents	Alkaline solution of		
	$PdCl_2$	$K_2[PdD_2]$	$K_2[PdSI_2]$
Alkalisulphide	PdS	no reaction	no reaction
Potassium iodide	PdJ_2	no reaction	no reaction
Hydrazine	Pd^0	Pd^0	Pd^0
Formaldehyde	Pd^0	no reaction	no reaction
Hydroxylamine	Pd^0	no reaction	no reaction
Metallic zinc	Pd^0	no reaction	no reaction
8-Hydroxyquinoline	yellow precip.	no reaction	no reaction
$Fe(aa'Dip)_3SO_4$	Pd^0	Pd^0	Pd^0
Rhodamine B	violet precip.	no reaction	no reaction
Mercaptobenzothiazole	orange precip.	no reaction	orange precip.
Diphenylcarbazide	Pd^0	no reaction	no reaction
1-Nitroso 2-Naphthole	brown-red precip.	no reaction	no reaction

The ability of mercaptobenzthiazole to produce precipitations in Pd-salt solutions was hitherto unknown. It seems that the obtained product has analogous constitution and behaviour to the precipitation product of Pd-ions with 2-mercaptobenzimidazole, which recently has been recommended by STEIGMANN[8] for a specific spot-test for palladium. (Experiments regarding the isolation of palladium salts from mercaptobenzthiazole and 2-mercaptobenzimidazole are being carried out).

loration of the yellow palladium solution and liberation of dimethylglyoxime by addition of cyanide ions. This indicates the destruction of $[PdD_2]^{-2}$ ions. It is highly probable that the following reaction occurs, which is a specific demasking reaction with respect to dimethylglyoxime, whereas the palladium remains masked, or more correctly, is newly masked by formation of a complex cyanide:

$$[PdD_2]^{-2} + 4CN^- \rightarrow [Pd(CN)_4]^{-2} + 2D^{-2} \qquad 5$$

Experiments carried out with alkaline solutions of Pd-furildioximate and Pd-benzildioximate gave analogous results. It is to be expected that the Pd-salt of 1.2-cyclohexanedione-dioxime, recently isolated and analytically used by DIEHL and his collaborators[9] will show a similar behaviour to that of Pd-dimethylglyoximate. The sensitivity of the precipitation of nickel and palladium by aqueous solutions of cyclohexanedione-dioxime is much greater than that of dimethylglyoxime. Therefore it can be expected that in the test for cyanide ions described below a higher sensitivity will be obtained when using Pd-cyclohexanedione-dioximate instead of Pd-dimethylglyoximate.

The liberation of innercomplex-bonded dimethylglyoxime, when $[Pd(CN)_4]^{-2}$ ions are formed simultaneously according to equation 5, is obviously the consequence of the great affinity between palladium and the CN-group. This is in agreement with the known solubility of $Pd(DH)_2$ and other Pd-dioximates in alkalicyanide solutions. The above cited specific demasking of dimethylglyoxime in alkaline solutions containing $[PdD_2]^{-2}$ anions can be used as basis for a new specific test for cyanide ions. This test can be carried out either directly by decoloration of a yellow solution of $Pd(DH)_2$ in potassium hydroxide, or indirectly by the reaction of nickel ions with the liberated dimethylglyoxime. The latter method is more sensitive and permits a simple spot test.

Procedure: A drop of reagent solution A is brought on a spotplate. Then, a drop of the alkaline solution to be tested, and at last a drop of reagent solution B are added. According to the amount of cyanide ion present, a red or an orange precipitate is formed. Only if small amounts of cyanide are expected, are blank tests necessary.

It is probable that the formation of orange coloured products instead of red $Ni(DH)_2$, when small cyanide amounts are present, is due to the salting out of $(NH_4)_2[PdD_2]$ or, more probably, of $Pd(DH)_2$ from Reagent A by the great amount of NH_4 salts in reagent B. This salting out of the yellow products seems to be induced or accelerated by the formation of small amounts of the red $Ni(DH)_2$, whereby an orange coloured mixture is formed. The salting out does not occur when nickel solutions are used which contain less ammonium salts. According to our experiences, however, the salting out facilitates the recognition of small amounts of $Ni(DH)_2$ formed.

Limit of identification: 0.2 γ cyanide
Limit of concentration: 1 : 250000

Reagent A: Purest Pd-dimethylglyoximate is shaken with 3 N-potassium hydroxide and filtered. The solution is stable and can be used for impregnation of reagent paper for the detection of gaseous hydrocyanic acid.

Reagent B: 0.5 N-Nickel chloride saturated with ammonium chloride.

The advantage of the new cyanide-test especially in spot test analysis is that it can be carried out directly in an alkaline solution. Up to now it was necessary in nearly all cyanide tests to liberate volatile hydrocyanic acid by the addition of mineral acid and warming. In these procedures other volatile acids, such as H_2S, H_2SO_3, etc., interfere and must be eliminated by oxidation before the formation of HCN, and certain loss of cyanide is inevitable.

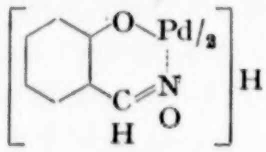
As mentioned before, the hydrocyanic acid in the illuminating gas reacts readily with the reagent paper prepared by impregnating filter paper with an alkaline solution of Pd-dimethylglyoximate. We have compared the sensitivity of this reaction with the sensitivity of the well known test for illuminating gas by means of reagent papers containing Pd- and Ag-salts, which react with carbon monoxide, forming metallic palladium and silver, respectively. These comparisons were made in the following manner: Freshly impregnated reagent papers* were held about 1 mm from the end of a rubber tube (diam 0.5 cm) connected with a gas tap. The times required for a clearly positive response were:

$K_2[PdD_2]$-paper	1 second
$PdCl_2$-paper	3 ,,
$AgNO_3$-paper	2 ,,

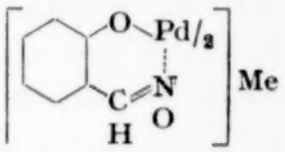
The above data show that it is possible to detect illuminating gas by the new cyanide test in a somewhat shorter time than by the commonly used carbon monoxide test. This is all the more remarkable if we remember that the CO-content in illuminating gas is about 10%, whereas only traces of HCN are present. If our observations should be found to be generally valid for illuminating gases, it could be recommended to substitute the hitherto employed CO test for illuminating gas by sensitive HCN tests.

It is probable, though not yet confirmed that the above described cyanide test based on the demasking of dimethylglyoxime can also be used in gravimetric analysis. In this case, the precipitated Ni-dimethylglyoxime, which is equivalent to the amount of cyanide present (see equation 5), would have to be collected and weighed.

In the course of experiments concerning the action of carbon monoxide in innercomplex palladium salts we found that yellow Pd-salicylaldoximate is soluble in alkali- and ammonium hydroxide. Yellow solutions are formed in which palladium as well as salicylaldoxime are masked against many reagents. It is highly probable that this dissolution may be explained in an analogous manner to the dissolution of Pd-dimethylglyoximate. This means that the inner complex Pd-salicylaldoximate, which according to its coordination formula II, contains in its molecule two intact NOH-groups, is also to be considerated as an acid. An appropriate coordination formula of this salicylaldoxime palladium acid is given in VI. The corresponding alkali- and metal-salts** are represented by VII.



(VI)



(VII)

If we designate the salicylaldoxime molecule by SlH_2, its monovalent acid radical by SlH and its divalent radical by Sl, the following equations represent the precipitation of Pd-salicylaldoximate and its dissolution by means of hydroxyde ions.

---

* For impregnation 1 %-solutions of $PdCl_2$ containing Na-acetate and 2 %-solutions of $AgNO_3$ containing NaCN and NH_3 were used.

** Experiments on isolation of these salts are in course.

$$Pd^{+2} + 2\,SlH_2 \rightarrow Pd(SlH)_2 + 2\,H^+ \qquad 6$$

$$Pd(SlH)_2 + 2\,OH^- \rightarrow [PdSl_2]^{-2} + 2\,H_2O \qquad 7$$

In the alkaline solutions containing $[PdSl_2]^{-2}$ ions the palladium is present as part of an inner complex anion according to the coordination formula VII. The similarity in the chemical behaviour of $[PdD_2]^{-2}$ ions and $[PdSl_2]^{-2}$ ions is shown by the following facts: By acidifying the yellow solution containing $[PdSl_2]^{-2}$ ions or by prolongated treatment with carbon dioxide, $Pd(SlH)_2$ is reprecipitated. By adding of alkali cyanide, immediate decoloration occurs. These reactions, analogously to 4 and 5, can be written as follows:

$$[PdSl_2]^{-2} + 2\,H^+ \rightarrow Pd(SlH)_2 \qquad 9$$

$$[PdSl_2]^{-2} + 4\,CN^- \rightarrow [Pd(CN)_4]^{-2} + 2\,Sl^{-2} \qquad 8$$

In solutions containing $[PdSl_2]^{-2}$ many reactions of palladium, which normally occur in acid and alkaline solutions of $PdCl_2$ are hindered. This can be seen in Table I. It is remarkable that unlike alkaline solutions of Pd-dimethylglyoximate, the alkaline solutions of Pd-salicylaldoximate are not masked against mercaptobenzothiazole. This means that the inner complex bonds of the palladium atom in $[PdSl_2]^{-2}$ are less stable than in $[PdD]^{-2}$.

As mentioned before, Pd-8-hydroxyquinolate is resistant towards carbon monoxide. Due to the absence of free acidic groups in the molecule of this innercomplex salt, there is no possibility for dissolution in alkali hydroxide. It is interesting that Pd-hydroxyquinolate, contrary to Pd-dimethylglyoximate and Pd-salicylaldoximate, is not soluble in alkali cyanide, even after heating. Pd-hydroxyquinolate precipitated from acid or alkaline solutions of $PdCl_2$ show no difference. This indicates that the innercomplex bondage (*i.e.*, the simultaneous principal and auxiliary valence bonds) between the palladium atom and the hydroxyquinoline radical, as shown by the coordination formula III of Pd-hydroxyquinolate, is a strong one; it must be even stronger than the corresponding bondage of palladium in its salts with dimethylglyoxime and salicylaldoxime, since the latter two are really soluble in alkali cyanide. Therefore it should be expected that a precipitation had to occur, when an alkaline solution of 8-hydroxyquinoline is added to a solution of $PdCl_2$ containing alkali cyanide in excess. Surprisingly, this does not happen; even after long heating of such a mixture, no precipitation occurs. This is a case of a so-called "false equilibrium", similar to the one recently observed by FEIGL AND RAACKE[10] in the system Pb^{+2}-H_2O_2-MoO_4^{-2}. In this system, the MoO_4^{-2} ions in presence of hydrogen peroxide are not precipitable by Pb^{+2} ions as $PbMoO_4$, whereas this molybdate once precipitated is not soluble in acidified hydrogenperoxide. In order to explain why lead molybdate does not react with hydrogenperoxide it was assumed that in a saturated aqueous solution of this salt the $PbMoO_4$ is present as molecules instead of the corresponding ions; therefore a transformation of MoO_4^{-2} into MoO_5^{-2}, necessary for dissolution, is not possible. It might be that the abnormal behaviour of Pd-hydroxyquinolate towards alkali cyanide can be explained in a similar manner. The very small amount of the insoluble innercomplex Pd-hydroxyquinolate, existing in aqueous solution, is not dissociated into its respective ions, but exists in a molecular dispersed form. Therefore no palladium ions are present which could be transformed in $[Pd(CN)_4]^{-2}$ ions by means of an alkali cyanide. This is not in contradiction with the easy solubility of Pd-dimethylglyoximate and Pd-salicylaldoximate in alkali cyanide. We can assume also that the very small amounts of these innercomplex salts dissolved in water exist in molecular form and not as ions. The solubility of these innercomplex salts in alkali cyanide, however, does not require the presence of palladium ions for the following reasons: Alkali cyanide solutions always contain hydroxyl ions by hydrolysis. Therefore, as indicated by equations 3 and 7, $[PdD_2]^{-2}$ and $[PdSl_2]^{-2}$ can be formed by the reaction of the respective dissolved molecules of the inner complex salt, and then these ions react according to equations 5 and 9, which lead to the formation of $[Pd(CN)_4]^{-2}$ and simultaneously dimethylglyoxime and salicylaldoxime respectively are liberated.

Considering the behaviour of other water insoluble Pd-compounds toward alkali cyanides, it seems that the solubility in alkali cyanide is due to the reaction of CN^- with Pd^{+2}-cations or Pd-containing innercomplex anions. The latter fact, however, needs still confirmation by further experiments.

SUMMARY

It has been found that the innercomplex salts of palladium with dimethylglyoxime, (benzildioxime and furildioxime), salicylaldoxime and 8-hydroxyquinoline do not enter into redox reaction with carbon monoxide, either in solid or in molecular dispersed form.

Solutions of palladium-dimethylglyoxime and palladium-salicylaldoxime in alkali hydroxide or ammonia are masked with respect to many reactions of the palladium as well as of the organic components. In alkaline solutions, when adding alkali cyanide, demasking occurs, with the deliberation of the innercomplex forming organic components. For the processes of dissolution and demasking appropriated equations are suggested.

The demasking of dimethylglyoxime in alkaline solutions of palladium dimethylglyoxime permits a new sensitive test for cyanide ion. This cyanide test seems to be appropriate for the detection of illuminating gas.

Palladium hydroxyquinorate is insoluble in solutions of alkali cyanides, though it is not precipitable from cyanide containing palladium solutions. An explanation for this "false equilibrium" is suggested.

RÉSUMÉ

Les complexes internes du palladium avec la diméthylglyoxime (benzyldioxime et furyldioxime), la salicylaldoxime et la 8-hydroxyquinoléine n'entrent pas en réaction avec l'oxyde de carbone, ni sous forme solide, ni sous forme moléculaire dispersée.

En solution alcaline ou ammoniacale, le palladium sous forme de palladium-diméthylglyoxime et de palladium-salicylaldoxime est masqué dans un grand nombre de ses réactions, de même que le composé organique. En solution alcaline, l'addition d'un cyanure alcalin produit un

"démasquage", délivrant le constituant organique du complexe interne. Les équations des réactions de dissolution et de "démasquage" sont indiquées.

Le "démasquage" de la diméthylglyoxime permet une nouvelle réaction sensible de l'anion cyanhydrique en solution alcaline du composé palladium-diméthylglyoxime. Cet essai peut servir de contrôle du gaz d'éclairage.

L'oxinate de palladium est insoluble dans les cyanures alcalins, bien qu'il ne précipite pas à partir des solutions de palladium renfermant un cyanure. Une explication de ce "faux équilibre" est proposée.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde gefunden, dass die Innerkomplexsalze des Palladiums mit Dimethylglyoxim (Benzildioxim und Furildioxim), Salicylaldoxim und 8-Hydroxychinolin weder in fester Form noch in molekular gelöster Form mit Kohlenmonoxyd in Redox-Reaktion eintreten.

Lösungen von Palladium-Dimethylglyoxim und Palladium-Salicylaldoxim in Alkalihydroxyd oder Ammoniak sind in Bezug auf viele Reaktionen des Palladiums sowie des organischen Anteiles maskiert. In den alkalischen Lösungen erfolgt auf Zusatz von Alkalicyanid eine Demaskierung unter Freilegung der innerkomplexbildenden, organischen Komponenten. Für die Prozesse der Auflösung und der Demaskierung werden Reaktionsgleichungen angegeben.

Die Demaskierung von Dimethylglyoxim in alkalischen Lösungen von Palladium-Dimethylglyoxim gestattet einen neuen, empfindlichen Cyannachweis. Dieser Cyannachweis scheint zur Feststellung von Leuchtgas geeignet zu sein.

Palladiumoxinat ist in Alkalicyanid unlöslich, obwohl es aus cyanidhaltigen Palladiumlösungen nicht fällbar ist. Eine Erklärung dieses "falschen Gleichgewichtes" wird versucht.

REFERENCES

[1] Comp. M. B. Jacobs, *The Analytical Chemistry of Industrial Poisons, Hazards and Solvents*, Interscience Publ. New York, 1944.

[2] Comp. A. Shepherd, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 77; A. O. Beckman, J. D. McCullough, and R. A. Crane, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 674.

[3] Comp. F. J. Welcher, *Organic Analytical Reagents*, Vol. I and III, Van Norstrand Comp., New York, 1947.

[4] Comp. F. Feigl, *Qualitative Analysis by Spot Tests*, 3rd. Ed., Elsevier Publ. Comp. New York, 1946.

[5] F. Feigl and H. A. Suter, *J. Chem. Soc.* (London) (1948) 378.

[6] M. Wunder and V. Thueringer, *Z. anal. Chem.*, 52 (1913) 101.

[7] R. A. Cooper, *J. Chem. Met. Mining Soc. S. Africa*, 25 (1925) 296; *C. A.*, 20 (1926) 1942.

[8] A. Steigmann, *J. Soc. Chem. Ind.*, 62 (1943) 42.

[9] R. C. Voter, C. V. Banks, and H. Diehl, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 652; 20 (1948) 458; Comp. also E. G. Rank, G. F. Smith, C. V. Banks, and H. Diehl, *J. Org. Chem.*, 10 (1945) 199.

[10] F. Feigl and I. D. Raacke, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 317.

Received September 27th, 1948

NOUVELLE RECHERCHE QUALITATIVE DES ALCOOLS AVEC LE COMPLEXE VANADIUM-OXINE

par

F. BUSCARONS, J. L. MARÍN ET J. CLAVER

Laboratoire de Chimie Analytique de l'Université, Barcelone (Espagne)

Dans un travail récemment publié dans les *Anales de la Real Soc. Esp. de Fís. y Quím.*[1], nous avons rendu compte d'une nouvelle méthode de détermination du vanadium par colorimétrie, sans extraction préalable, avec une limite de sensibilité de 0.4 γ et une limite de dilution de 1/10000000. On utilise l'hydroxy-8-quinoléine comme réactif de précipitation et l'éthanol ou les monoéthers du glycol comme dissolvants, pour développer la coloration rouge du complexe vanadium-oxine. Nous avons déjà proposé ces dissolvants pour déceler et déterminer le cobalt[2], au commencement de nos recherches sur les déterminations colorimétriques, sans extraction préalable.

Dans cette publication, nous avons indiqué la possibilité, ainsi que notre intention d'utiliser le complexe vanadium-oxine pour déceler les alcools, vu que, en étudiant le comportement de ce complexe avec différents types de dissolvants organiques, nous avions constaté que seulement les alcools produisaient une coloration rouge, par dissolution—ou solvation—du précipité.

D'accord avec ces propos, nous avons pu vérifier, comme on le verra plus loin dans la partie expérimentale, que seulement et exclusivement les alcools produisaient la coloration rouge clair.

Les alcools qui contiennent en même temps la fonction éther (par exemple les éthers de polyalcools) ou la fonction cétone, donnent aussi la coloration. Par contre, quand le groupement alcoolique coexiste avec les fonctions acide, ester, etc. . ., la coloration rouge n'apparaît pas. Il en est de même pour les dissolvants qui possèdent des fonctions chimiques différentes de la fonction alcoolique, tels les phénols, les cétones, les esters, les hydrocarbures, les éthers, les dérivés halogénés, etc. . .

Il ne restait plus qu'une seule objection possible à l'emploi de l'apparition de cette coloration comme un moyen sûr et certain de reconnaître les alcools, c'est le fait que le chloroforme produit la même coloration. La coloration est d'abord sale, d'un ton gris violacé, mais au bout de quelques minutes, elle devient rouge. C'est ce qu'indique MONTEQUI[3] en étudiant la recherche qualitative du

Bibliographie p. 314.

vanadium avec l'oxine et même en proposant la détermination colorimétrique du métal par extraction au chloroforme.

Nous avions constaté dans notre travail précédent[1], que tous les dissolvants halogénés essayés, donnaient des colorations gris sale, plus ou moins marron et persistantes. La constitution chimique du chloroforme ne laissait pas prévoir un comportement anormal comme dérivé halogéné; c'est ce qui nous a conduits à supposer que la coloration rouge obtenue au bout de quelque temps devait être due à une substance étrangère, à une impureté. C'est ce que nous avons vérifié; en effet, si on lave le chloroforme avec de l'eau, soigneusement, plusieurs fois, on obtient un produit qui ne donne plus la coloration rouge avec le vanadium et l'hydroxyquinoléine, même après plusieurs jours.

Il ressort donc que le chloroforme pur ne donne pas la coloration rouge (à moins qu'il ne contienne de l'alcool comme impureté).

Avec ce résultat, l'unique point pouvant être objecté à notre méthode disparaît et, il nous paraît avantageux d'appliquer cette réaction colorée à la recherche rapide, simple et sûre des alcools. Nous en avons fait la vérification avec plusieurs alcools, ainsi qu'avec d'autres dissolvants, avec résultat affirmatif.

Il s'agit là d'une réaction de formation d'un composé coloré soluble dans les dissolvants organiques offrant un caractère chimique déterminé. La réaction est analogue à celle du thiocyanatocobalt précédemment mentionnée, mais celle-ci est bien moins spécifique, car la coloration bleue s'obtient avec tous les dissolvants renfermant de l'oxygène (éthers, alcools, cétones, etc. . . le solvant étant ici d'autant plus actif que sa constante diélectrique est plus élevée), tandis que la coloration du complexe vanadium-oxine se réduit, par contre, à une seule fonction oxygénée: la fonction alcool; c'est précisément celà qui rend la réaction spécifique pour les alcools, indépendamment de leur polarité.

Les deux réactions citées étaient destinées préalablement toutes les deux à la recherche de substances minérales avec des composés organiques; elles ont alors été utilisées comme réactions d'identification de composés organiques avec des substances minérales.

Nous indiquons ci-dessous la technique, les conditions de l'essai et les résultats obtenus.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Technique de l'essai

En tenant compte des conditions optima d'acidité, de la quantité de dissolvant, etc., qui avaient déjà été établies dans notre travail antérieur[1] pour la détermination du vanadium, nous proposons la technique suivante:

On verse 2 à 5 ml du dissolvant à analyser dans un petit tube à essais; on ajoute 0.5 à 1 ml d'une solution aqueuse de vanadate d'ammonium, contenant 20 à 30 mg de vanadium par litre. Ensuite, on ajoute une solution d'hydroxyquinoléine à 2.5%, dans l'acide acétique à 6%, jusqu'à précipitation complète du vanadate. Il ne faut pas que le volume des solutions aqueuses soit supérieur au volume du dissolvant.

On agite et on attend 1 à 15 minutes. L'apparition d'une coloration rouge indique la présence d'un alcool.

Vérification de la spécificité

En procédant comme il vient d'être indiqué, nous avons essayé les dissolvants suivants, ainsi que quelques composés à fonction alcoolique.

Les produits solides, peu solubles dans l'eau, ont été préalablement dissous dans de l'acétone qui agit sur le précipité comme solvant, sans produire la coloration rouge, ni empêcher son apparition.

Les résultats obtenus, exposés dans la table ci-dessous montrent que seuls les alcools simples et ceux à fonction mixte, éther ou cétone, donnent la coloration rouge claire, c'est-à-dire la réaction positive. Le chloroforme fait exception, mais, par contre, si on le lave plusieurs fois avec de l'eau, il ne donne plus la réaction. Nous avons employé du chloroforme de quatre provenances différentes. Les échantillons ont été lavés avec un même volume d'eau distillée, dans un entonnoir à décantation, une fois toutes les 24 heures, et cela pendant sept jours. Au bout de ce temps aucun des échantillons n'a donné la coloration, ni au moment de l'essai, ni 24 heures après. Dans les liquides de lavage nous avons reconnu la présence d'alcool éthylique.

Parmi les composés oxygénés à fonction non-alcoolique, ou à fonction mixte alcool-acide, etc. . ., on remarque toujours qu'ils sont sans action sur le précipité ou bien qu'ils donnent une coloration jaune ou bleuâtre, qui ne peut, en aucun cas, se confondre avec la coloration rouge clair des alcools.

Les colorations jaunes des oxy-acides pourraient être attribuées à la décomposi-

DISSOLVANTS ET AUTRES COMPOSÉS ESSAYÉS

Non-oxygénés	
Produit	Coloration
Chloroforme	Rouge violacé
Toluène	—
Sulfure de carbone . . .	Gris faible violacé
Tétrachlorure de carbone	—
Xylène	—
Aniline	Marron sale
Tétrachloréthane . . .	Noirâtre
Perchloréthylène . . .	Gris rougeâtre
Trichloréthylène	Gris sale
Décaline	Grisâtre
Essence	Gris foncé
Ether de pétrole	Gris

Bibliographie p. 314.

OXYGÉNÉS

Alcools, céto-alcools, éthers-alcools		Acides, esters, aldéhydes, etc.	
Produit	Coloration	Produit	Coloration
Méthanol	Rouge clair	Ether éthylique	Nulle
Ethanol	,,	Acétone	,,
Isopropanol	,,	Acétate d'éthyle	Gris
Butanol	,,	Acétate de butyle	,,
Isobutanol	,,	Acétate d'amyle	,,
Alcool amylique	,,	Acétate de cyclohexyle	,,
Alcool hexylique	,,	Acétate de méthyl-cyclohexyle	,,
Alcool octylique	,,	Phtalate d'éthyle	,,
Cyclohexanol	,,	Stéarate d'éthyle	,,
Méthylcyclohexanol	,,	Caprilate d'amyle	,,
Glycérine	,,	Lactate d'amyle	Gris rougeâtre
Etylèneglycol	,,	Acide caprilique	Nulle
Propylèneglycol	,,	Acide stéarique	,,
"Ethylglycol"	,,	Acide tartrique	Jaune
"Butylglycol"	,,	Acide citrique	,,
Mentol	,,	Acide lactique	,,
Terpinéol	,,	Formol	Nulle
Goménol	,,	Ethanal	,,
Terpène	,,	α-Naphtol	Noire
Diacétonealcool	,,	β-Naphtol	Bleuâtre
		Thymol	,,
		Résorcine	,,
		Hydroquinone	,,
		Gaïacol	,,
		Pyrogallol	,,
		Phénol	,,
		Glucose	Jaune sale
		Lactose	,,

tion du complexe en oxine et vanadium pentavalent, produits qui sont tous deux de couleur jaune. Si l'on chauffe la solution, elle devient vert clair, probablement à cause de la superposition de la couleur jaune de l'oxine et de la couleur bleue provenant de la réduction de vanadium (V) en vanadium (IV).

La coloration noir bleuâtre des phénols évolue parfois au vert olive, par suite de réduction. Il en serait de même pour les colorations sales obtenues avec le glucose et le lactose.

NOTE. Nous poursuivons notre étude sur les alcools dans ses mélanges, avec divers dissolvants organiques et avec de l'eau.

RÉSUMÉ

Les auteurs proposent une réaction pour la recherche qualitative des alcools, en s'appuyant sur la coloration rouge que donnent des alcools avec le complexe vanadium-hydroxyquinoléine.

Le comportement de nombreux composés organiques a été étudié dans le but d'établir la spécificité de cet essai. On arrive à la conclusion que l'on peut rechercher de façon rapide et simple les corps à fonction alcoolique et ceux à fonctions mixtes alcool-cétone et alcool-éther. La réaction est négative pour tous les autres composés organiques.

Bibliographie p. 314.

SUMMARY

A new reaction for the qualitative investigation of alcohols is described, based upon the red coulour which is produced with the vanadium-oxyquinolein complex.

The behaviour of many organic compounds has been investigated, and we have arrived to the conclusion that it is possible to recognize with this reagent, in a simple and rapid manner, the alcohols, as well as the ether-alcohol and keto-alcohol compounds.

The reaction is negative for all other organic functions.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine neue Reaktion für die qualitative Untersuchung von Alkoholen vorgeschlagen und zwar auf Grund der Rotfärbung, welche diese nach unseren Beobachtungen mit dem Vanadium-Oxychinolin-Komplex erzeugen

Es wurde das Verhalten zahlreicher organischer Substanzen geprüft, um die Spezifizität des Versuches festzustellen; darnach können auf schnelle und einfache Weise Alkohole sowie Äther-Alkohole und Keto-Alkohole nachgewiesen werden.

Die Reaktion ist negativ für alle anderen organischen Verbindungen.

BIBLIOGRAPHIE

[1] F. Buscarons et J. L. Marín, *Anales de la Real Soc. Esp. de Fís. y Quím.*, B (1948) 437.
[2] F. Buscarons et J. L. Marín, *Anales de la Real Soc. Esp. de Fís. y Quím.*, 415 (1946) 1132.
[3] R. Montequi et M. Gallego, *Anales de la Real Soc. Esp. de Fís. y Quím.*, 32 (1934) 134.

Reçu le 8 décembre 1948

THE PRECIPITATION OF SILICA BY TANNIN

by

H. HOLNESS AND B. D. PATE

S. W. Essex Technical College, Walthamstow, London (England)

INTRODUCTION

The application of the tannin method to the determination of small amounts of tin in silica-bearing alloys, based on the procedure so successfully worked out for bronzes and die-casting zinc[1], yielded high results. On investigation it was found that appreciable amounts of silica were precipitated along with the tin. SCHOELLER and his collaborators in applying tannin to the determination of beryllium[2] and manganese[3] obtained small positive errors; these they dismissed as being due to silica entrained in the tannin precipitate, but as far as we are aware, no systematic study of the precipitation of silica by tannin has been made. Previous papers have described the precipitation by tannin of zirconium[4], titanium[5] and tin[6] from acid chloride solution, and of tin[6] and germanium[7] from acid oxalate solution. We have now examined the behaviour of silica towards tannin and the results (recorded below) show that, while silica is precipitated by tannin, the precipitation is not complete. Of the elements normally present in solution as anions and precipitable by tannin, only tungsten seems to have been investigated quantitatively and here precipitation was found to be incomplete, some 7–8% remaining in solution after the tannin complex had been removed[8]. As both tungsten and molybdenum interfere in the determination of titanium, zirconium and tin by tannin, we felt it important to investigate the possible interference of substantial amounts of silica on these determinations.

EXPERIMENTAL

A stock solution of silica was prepared by fusing pure precipitated silica with an excess of analytical grade sodium carbonate and leaching the melt in water. The excess alkali was then neutralized to methyl orange with N HCl and the whole made up to one litre. On standardization by fuming with sulphuric acid, 25 ml yielded 0.0500 g of silica.

25 ml portions of this solution were treated in the cold with 5 g of A.R. ammonium chloride, 1 g of tannin dissolved in 25 ml of water, varying amounts of

N ammonia and sufficient water to make a total volume of 200 ml. A white, coarsely flocculent precipitate gradually formed on stirring; this was allowed to stand overnight, after which it was mixed with paper pulp and filtered on a No 41 Whatman filter. It was washed with a 2% solution of ammonium chloride containing sufficient ammonia to give a normality equal to that at precipitation, ignited in silica and weighed. The ash was pure white in spite of the rather unpromising colour of the precipitate (this had darkened considerably due to the hydrolysis of the reagent on standing in an alkaline solution).

The results (Expts 1–12), are expressed graphically as a recovery curve (Fig. 1) and show the percentage of silica precipitated for a given normality of ammonia (calculated from the volume of N ammonia present in the 200 ml of solution), the zero being the p_H value of the methyl orange change. From this curve the following points become evident:

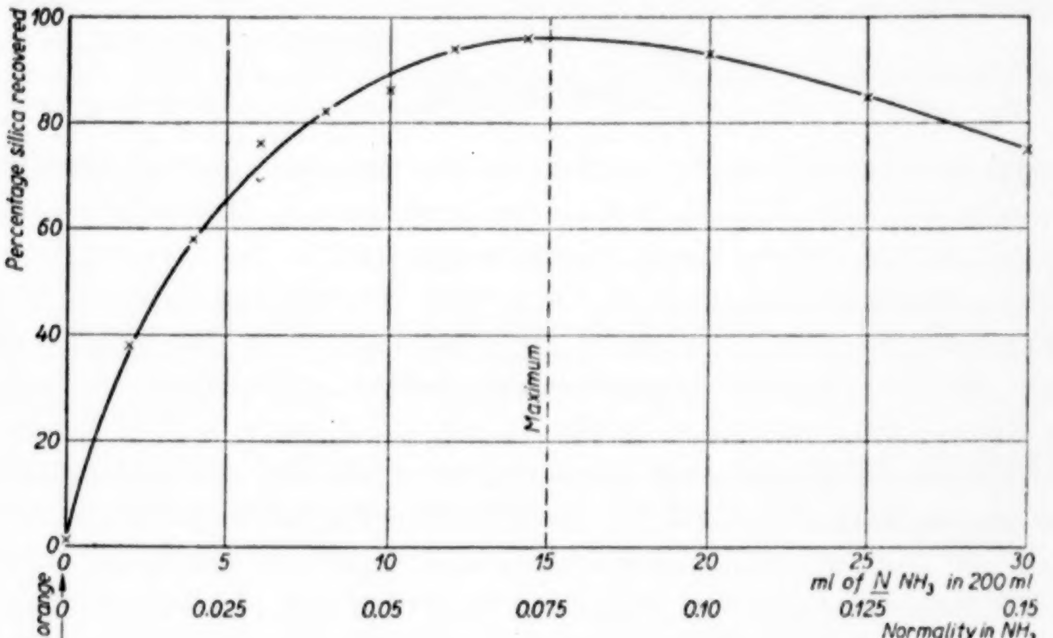


Fig. 1. Recovery of silica by tannin from chloride solution

a. Only a small amount of silica is precipitated by tannin from a solution neutral to methyl orange, whilst none is precipitated from solutions acid to methyl orange, although it may well be entrained by other tannin complexes which require an almost neutral medium for complete precipitation, (*e.g.*, those of titanium, thorium or bismuth).

b. The precipitation is never complete, being at best, 96% from a solution 0.075 N in ammonia; this alone precludes the use of tannin as a gravimetric reagent for silica. It is interesting to note that tannin only precipitates 92% of tungsten from solution[8]. The remainder in this case is collected by cinchonine, and it is probable that silica would behave similarly.

c. The amount recovered decreases with increasing addition of ammonia. Like the tungsten and molybdenum complexes it is completely soluble in high concentrations of ammonia.

SEPARATIONS

A series of experiments were designed to test the separability of zirconium, tin and titanium from silica by means of tannin. These elements were chosen because, apart from the fact that they are often determined by tannin precipitation, the conditions necessary for complete precipitation represent a gradual approach to neutrality. In chloride solution complete precipitation is achieved for zirconium at an acidity of 0.1 *N*, for tin 0.06 *N* and for titanium 0.02 *N*. In acid oxalate solution tin precipitation is complete at 0.1 *N*, titanium at 0.05 *N*, but zirconium is not precipitated until the solution is alkaline owing to the great stability of the zirconyl oxalate complex. It follows therefore that separation of zirconium from silica is not possible by tannin precipitation from oxalate solution.

Stock solutions of zirconyl chloride, ammonium stannichloride, and hexachlorotitanic acid were prepared and standardized as described in previous work[4, 5, 6]. Test separations were carried out, using 25 ml portions of each, separately treated with 25 ml of the silica stock solution. These solutions, diluted with varying amounts of *N* HCl, were treated with 5 g of A.R. ammonium chloride, boiled and 1 g of tannin dissolved in 25 ml of water added. To the gently boiling solution sufficient ammonia was then added to give a final volume of 200 ml with an acidity of 0.05 *N* for tin and zirconium and 0.01 *N* for titanium. After allowing the precipitate to flocculate it was filtered with the aid of filter pulp on a No. 41 Whatman filter, washed well with a hot, 2% solution of ammonium nitrate, ignited and weighed.

No	Taken		*N* HCl at start ml	Found ZrO_2 g	Error g
	ZrO_2 g	SiO_2 g			
13	0.0467	0.0500	10	0.0526	+ 0.0059
14	0.0467	0.0500	20	0.0516	+ 0.0049
15	0.0467	0.0500	30	0.0498	+ 0.0031
16	0.0467	0.0500	50	0.0479	+ 0.0012
17	0.0467	0.0500	60	0.0474	+ 0.0007
18	0.0467	0.0500	80	0.0466	— 0.0001

Experiments No 13–18 above were carried out at progressively higher initial acidities and show well the need to start the separation at a high acidity. In other words, for a clean separation the complex must be formed *slowly*, otherwise it will entrain considerable amounts of silica.

Experiments 22–24 and 31–33 were performed in oxalate solution by introducing 5 g of A.R. ammonium oxalate into the solution before adding the tannin.

References p. 319.

In each of the experiments 19–33 the results of which are recorded below, 0.0500 g of silica was present.

No	Taken			Found g	Error g
	ZrO_2 g	SnO_2 g	TiO_2 g		
19	—	0.0555	—	0.0552	— 0.0003
20	—	0.0555	—	0.0556	+ 0.0001
21	—	0.0555	—	0.0555	0.0000
22	—	0.0555	—	0.0553	— 0.0002
23	—	0.0555	—	0.0553	— 0.0002
24	—	0.0555	—	0.0555	0.0000
25	0.0467	—	—	0.0469	+ 0.0002
26	0.0467	—	—	0.0463	— 0.0004
27	0.0467	—	—	0.0467	0.0000
28	—	—	0.0509	0.0517	+ 0.0008
29	—	—	0.0509	0.0519	+ 0.0010
30	—	—	0.0509	0.0521	+ 0.0012
31	—	—	0.0509	0.0726	+ 0.0217
32	—	—	0.0509	0.0548	+ 0.0039
33	—	—	0.0509	0.0626	+ 0.0117

The results show that both tin and zirconium can be separated from silica by tannin precipitation from acid chloride solution, and tin from acid oxalate solution, provided the initial acidity is 0.4 *N* or above. The low final acidity required for the complete precipitation of titanium results in the entraining of varying amounts of silica, and we conclude that a clean separation of this element from silica by tannin in one precipitation is not possible.

SUMMARY

The precipitation of silica by tannin from chloride solution has been examined. Precipitation was never complete, the maximum being 96% from a solution 0.075 *N* in ammonia.

Separations of zirconium and tin from silica in acid chloride solution and of tin from acid oxalate solution were shown to be clean only if the initial acidity was higher than 0.4 *N*. Separations of titanium from silica in both acid chloride and acid oxalate solution were never clean, as titanium required a very low acidity before precipitation was complete.

RÉSUMÉ

La précipitation de la silice par le tanin, à partir d'une solution chlorhydrique, a été étudiée. La précipitation n'est jamais complète, 96% étant le pourcentage maximum obtenu avec une solution 0.075 *N* dans l'ammoniaque.

Les séparations du zirconium et de l'étain d'avec la silice, en solution chlorhydrique, et celle de l'étain, à partir de solution oxalique semblent quantitative lorsque l'acidité initiale est supérieure à 0.4 *N*. Les séparations du titane d'avec la silice, soit en solution chlorhydrique, soit en solution oxalique ne sont jamais totales, car le titane exige une très basse acidité avant que la précipitation soit complète.

References p. 319.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Fällung von Kieselsäure durch Tannin in salzsaurer Lösung wurde untersucht. Die Fällung war niemals vollständig; sie erfasste maximal 96% und zwar in 0.075 N ammoniakalischer Lösung.

Die Abtrennung der Kieselsäure von Zirconium und Zinn in salzsaurer Lösung und von Zinn in oxalsaurer Lösung waren nur dann quantitativ, wenn die anfängliche Azidität grösser war als 0.4 N. Die Trennung der Kieselsäure vom Titan war niemals quantitativ, da das Titan zur vollständigen Fällung eine sehr schwache Azidität verlangt.

REFERENCES

[1] W. R. Schoeller and H. Holness, *Analyst*, 71 (1946) 217.
[2] W. R. Schoeller and H. W. Webb, *id.*, 61 (1936) 235.
[3] W. R. Schoeller and H. W. Webb, *id.*, 59 (1934) 667.
[4] W. R. Schoeller, *id.*, 69 (1944) 259.
[5] W. R. Schoeller and H. Holness, *id.*, 70 (1945) 319.
[6] H. Holness and W. R. Schoeller, *id.*, 71 (1946) 70.
[7] H. Holness, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 254.
[8] W. R. Schoeller and C. Jahn, *Analyst*, 52 (1927) 504.

Received September 24th, 1948

TANNIN AS A REAGENT IN QUANTITATIVE ANALYSIS

by

H. HOLNESS AND G. MATTOCK

S. W. Essex Technical College, Walthamstow, London (England)

INTRODUCTION

The application of tannin to the quantitative determination of several elements has brought the criticism that the reagent cannot be obtained "ash-free". In illustration of this, a private communication to one of us (H.H.) stated that purified titania, when brought into solution by bisulphate fusion and oxalate leaching and then recovered by tannin precipitation and ashing, gave a slight positive error. We have investigated this claim and find an appreciable positive error does result if care is not taken to ensure that the ammonia solution used to reduce the acidity is not free from silica. Nevertheless, when precautions are taken to ensure that this source of error is avoided, there still obtains a slight positive error (Expts 1–4). This we felt might be attributed to the necessity of reducing the acidity of the solution to the colour change of methylorange when any heavy metal impurity present in the tannin (*e.g.*, Fe or Al) would be precipitated along with the titanium. In the case previously studied of the precipitation of titanium from chloride solution[1], the acidity was accurately known and exact neutralization was not necessary; thus positive errors were not to be expected, and indeed were not obtained. Again, in the precipitation of zirconium[2], tin[3] and germanium[4] by tannin this source of error was not evident, for these are fully precipitated at a higher acidity than is required by titanium, and consequently there was little risk of the solution passing beyond the methylorange change.

In the light of the foregoing we felt that an investigation of the small ash obtained from a variety of different samples of tannin would be of value in helping to decide the cause of the error and for suggesting means of removing it; that is, until such time that criticisms are obviated by the marketing of an "ash-free" reagent.

EXPERIMENTAL

In Experiments 1–4 ,the results of which are given below (Table I), weighed amounts of purified titania were brought into solution by bisulphate fusion followed by leaching with a saturated solution of ammonium oxalate, the solution treated with tannin (1 g in 25 ml water), boiled, and neutralized to methylorange with filtered ammonia. The precipitates were allowed to settle, filtered on a No. 41 WHATMAN filter paper, washed with a 2 % solution of ammonium chloride, ashed and weighed.

TABLE I

Expt No	TiO_2 taken g	TiO_2 found g	Error g
1	0.0451	0.0456	+0.0005
2	0.0351	0.0355	+0.0004
3	0.0345	0.0350	+0.0005
4	0.0350[*]	0.0354	+0.0004

[*] The TiO_2 used in Expt 4 was that recovered in Expt 3.

For the ash investigation a substantial amount of the sample was weighed and ashed a little at a time in a platinum dish, final ignition being carried out over a MEKER burner. The ashes were taken up in HCl (1 : 1) and filtered to remove silica. The filtrate was then analysed by standard procedures after a qualitative analysis of the ash had shown that the substances present included SiO_2, Al, Fe, Ca, K, and Na, as well as appreciable amounts of sulphate and chloride.

The physical characteristics of the ashes are of some interest: thus sample A gave an ash of a red-brown colour, interspersed with small pale blue spots formed from liquid globules observed on heating, presumably from the presence of alkali (the presence of which is also suggested by the extremely deliquescent nature of the ash). The ash of specimen B was blue, and contained several large pieces of a green-grey colour which were infusible even on prolonged heating. The ashes of D and E were grey-green, with small dark grey nodules. All ashes were deliquescent and very alkaline to litmus.

The results, expressed in terms of oxides, are given below:

TABLE II

Sample	A	B	C	D	E	F
Specification[*]	B.P.	B.P.	"extra pure"	Commercial (pre war)	B.P. (pre war)	B.P.
Wt taken g	100	100	100	10	100	100
Wt of Ash g	0.1237	0.0793	0.1154	0.1644	0.0548	0.2194
SiO_2 found g	0.0032	0.0004	0.0082	0.0002	0.0007	0.0103
Fe_2O_3 found g	0.0015	0.0015	0.0023	0.0008	0.0011	0.0007
Al_2O_3 found g	0.0021	0.0051	0.0081	0.0031	0.0038	0.0020
CaO found g	trace	0.0026		0.0037	0.0045	0.0012
K_2O found g	0.0388	0.0155		0.0217	0.0035	0.0172
Na_2O found g	0.0236	0.0650		0.0359	0.0278	0.0647

[*] The *British Pharmacopoeia* states that tannic acid "leaves, on incineration, not more than 0.2 % of residue"[5].

It is known that the tannin complexes of the heavy metals are precipitated if the solution is sufficiently ammoniacal, so a further series of experiments were carried out utilizing this fact, in order to see the extent to which the tannin might be purified by such precipitation of its heavy metal contaminants. 5 g of the tannin sample were dissolved in 25 ml of water and the solution added to a solution of 5 g of NH_4Cl in water containing 40 ml of approximately *N* ammonia, the whole being made up to 200 ml. This solution was allowed to stand overnight, after which it was filtered, and the residue washed with a 2% solution of ammonium chloride, ashed and weighed. The results obtained are given below:

TABLE III

Sample		A	B	C	D	E
Wt of residue in g. . .	(I)	0.0026	0.0039	0.0026	0.0077	0.0036
	(II)	0.0023	0.0041	0.0026	0.0074	

To test the effect of such treatment of the tannin on titanium determinations, fresh experiments (Nos 5–9) were carried out using the same procedure as employed in Expts 1–4. The tannin solution was prepared by dissolving 5 g of tannin in 25 ml of water and adding to this a solution of 5 g of NH_4Cl in water, containing 50 ml of approximately *N* NH_3, the whole being made up to 250 ml. After allowing to stand overnight this was filtered, and 50 ml used for each determination after neutralization with HCl.

TABLE IV

Expt No	TiO_2 taken g	TiO_2 found g	Error g
5	0.0165	0.0166	+0.0001
6	0.0392	0.0390	—0.0002
7	0.0394	0.0394	0.0000
8	0.0440	0.0439	—0.0001
9	0.0497	0.0497	0.0000

DISCUSSION

The figures given in Table II throw fresh light on some points which have previously been raised in the literature on the subject of the use of tannin as a reagent in quantitative analysis. The outstanding feature is that, relatively speaking, heavy metals are present to a far greater extent than silica in tannin. SCHOELLER AND WEBB[6] warn against the presence of silica from the sides of the glass vessels used in the tannin precipitation of beryllium causing high results, and these authors, commenting on the precipitation of manganese by the same reagent[7], say that "it is always contaminated with silica". The cause of these high values may be traced to contaminants from the tannin when the latter is used in ammoniacal solution — mainly heavy metals. Again, in the precipitation of tungstic acid in ammonia solution, SCHOELLER AND JAHN[8] observed a small positive error in their determination of the order of 0.3 mg to 0.4 mg. This again may be attributed to heavy metal impurities in the tannin, since the results in Table II show that the amount of silica found in the ash is not sufficient to account for these high values.

Table III shows that the errors that can be attributed to the heavy metals, based on their precipitation in ammoniacal solution, are, in fact, of the same order as the total positive errors observed in tannin determinations. Thus we felt that pre-treatment of the tannin with ammonia, as described, followed by filtration, would give a tannin solution which could be used safely without the fear of introducing impurities into the determination to cause positive errors.

That this assumption was justified is borne out by the results of Experiments 5–9, which show that all sensible errors are removed by pre-treatment of the tannin. Thus the criticism levelled against tannin has been explained and its cause removed.

SUMMARY

Small positive errors observed in the determination of various elements by tannin have been traced to heavy metal impurities in the tannin by analysis of the ashes of six tannin samples. It has been shown that treatment of the tannin with 0.2 *N* ammonia, whereby the impurities are precipitated, is effective in removing these errors.

RÉSUMÉ

Les résultats un peu trop forts, obtenus lors des dosages de divers éléments par le tanin, ont été attribués, après l'analyse des cendres de six échantillons de tanin, à des impuretés (métaux lourds) du réactif. Par traitement préalable du tanin par l'ammoniaque 0.2 *N*, les impuretés sont précipitées et ces erreurs sont supprimées.

ZUSAMMENFASSUNG

Die etwas zu hohen Werte, die man bei der Bestimmung verschiedener Elemente mit Tannin beobachtet, konnten durch Analyse der Asche von sechs Tanninproben auf Spuren von schwermetallischen Verunreinigungen im Tannin zurückgeführt werden. Durch Vorbehandlung des Tannins mit 0.2 *N* Ammoniak werden die Verunreinigungen gefällt und die Fehler vermieden.

REFERENCES

[1] W. R. SCHOELLER AND H. HOLNESS, *Analyst*, 70 (1945) 319.
[2] W. R. SCHOELLER, *id.*, 69 (1944) 259.
[3] H. HOLNESS AND W. R. SCHOELLER, *id.*, 71 (1946) 70.
[4] H. HOLNESS, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 254.
[5] *British Pharmacopoeia* (1932) 32.
[6] W. R. SCHOELLER AND H. W. WEBB, *Analyst*, 61 (1936) 235.
[7] W. R. SCHOELLER AND H. W. WEBB, *id.*, 59 (1934) 667.
[8] W. R. SCHOELLER AND C. JAHN, *id.*, 52 (1927) 504.

Received October 6th, 1948

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XXII. DOSAGE DU GALLIUM*

par

MME THÉRÈSE DUPUIS ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B Sorbonne, Paris (France)

Les dosages gravimétriques du gallium se ramènent à l'estimation de l'oxyde Ga_2O_3; la pesée sous forme d'oxinate laisse beaucoup à désirer puisque ce corps est sublimable et facilement détruit. Nous avons laissé de côté la précipitation en acétate basique qui n'est pas quantitative, en oxyde par l'azoture de sodium qui se montre dangereuse et d'une grande difficulté de manipulation, puis, la précipitation par le mélange bromure-bromate qui donne un produit non filtrable. Par contre, de même que dans le cas de l'aluminium, la précipitation de la galline par la méthode de TROMBE donne toute satisfaction.

On sait que la séparation du gallium et du fer est l'un des problèmes les plus difficiles de l'analyse. Or, sur de nombreuses courbes d'enregistrement, si le gallium contient une trace de fer, on observe une remontée, à haute température, par suite du gain d'oxygène nécessaire pour la transformation nouvelle de l'oxyde Fe_2O_3. Cela nous a permis de comparer du point de vue de leur efficacité, les méthodes proposées jusqu'à ce jour pour effectuer la séparation. Nous sommes en mesure d'affirmer qu'aucune d'elles n'est satisfaisante. Par contre, le traitement par le sulfite de sodium est le seul procédé connu donnant un palier rigoureux et un oxyde de gallium qui ne présente plus de coloration rose avec l'$\alpha\alpha'$-dipyridyle, réactif qui, d'après le 2ème Rapport de la Commission des réactifs nouveaux, accuse une limite de dilution de 10^{-6}. Le ferrocyanure de potassium ne peut servir pour la recherche du fer dans le gallium; en effet, le ferrocyanure de gallium blanc évolue spontanément et prend une teinte bleue, même en l'absence de fer. Nous n'arrivons pas à comprendre pourquoi un tel procédé a été, en outre, proposé en gravimétrie.

Enfin, notons que le dosage du gallium à l'aide de la dibromo-oxine se présente comme bien supérieur à celui de l'aluminium vis-à-vis du même réactif.

Nous proposons deux formes nouvelles de dosage du gallium.

---

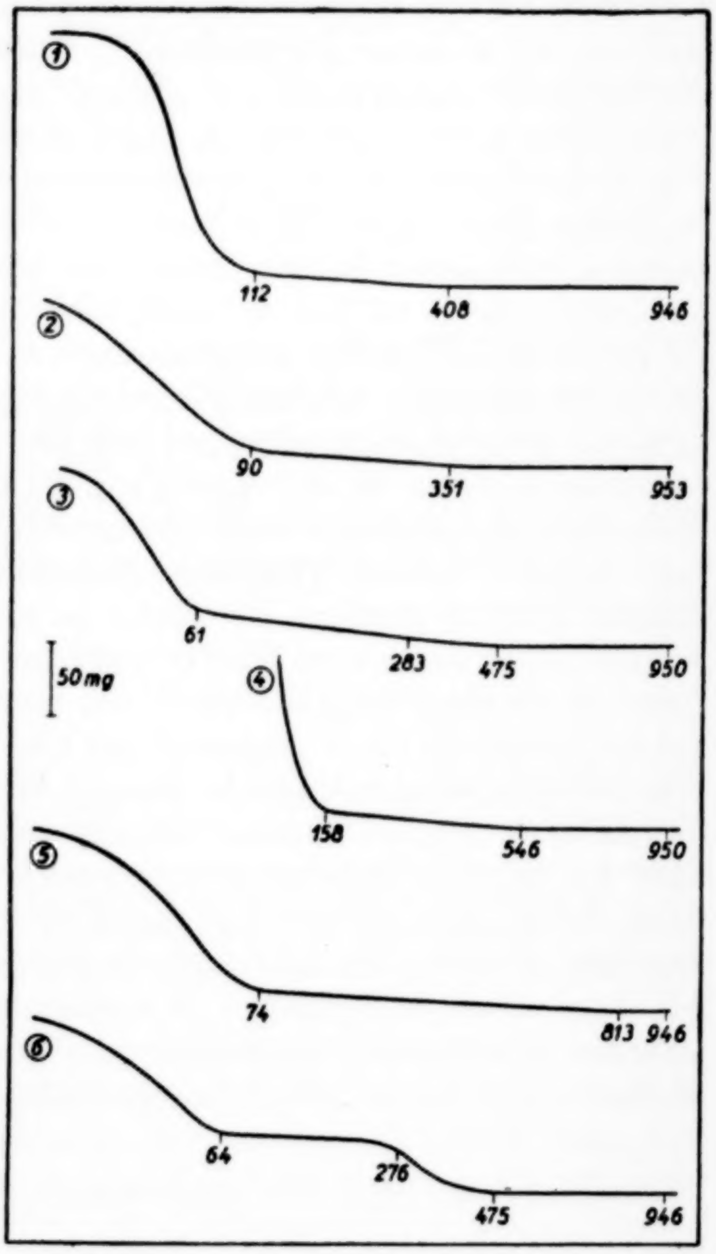
* Pour XXI, voir TH. DUPUIS ET CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 191.

Bibliographie p. 329.

A. HYDROXYDE

1. *Précipitation par l'ammoniaque.* Nous avons adopté la technique d'HILLEBRAND ET LUNDELL[1] en suivant la précipitation à l'aide de rouge de méthyle. La courbe enregistrée avec le produit lavé (Fig. 1) accuse une perte d'humidité jusqu'à 110° où apparaît une brisure nette correspondant à l'hydroxyde $(HO)_3Ga$. Celui-ci perd alors lentement son eau de constitution jusqu'à 408° où commence le palier de poids constant pour l'oxyde. A cette température, le creuset filtrant de porcelaine n'est pas attaqué. On voit que notre méthode de dosage automatique permet d'éviter l'emploi d'une température de 1200° à 1300° pour obtenir un poids constant, d'un vase taré, d'un double creuset de porcelaine, etc. De plus, comme nous évitons l'usage du papier filtre, il n'y a aucune crainte de réduction de l'oxyde Ga_2O_3 et, par suite, de volatilisation de l'oxyde Ga_2O.

2. *Précipitation par l'ammoniac.* Si l'on dirige dans la solution d'azotate de gallium à doser un courant d'air très lent, chargé de gaz ammoniac, à froid, on observe l'apparition progressive d'hydroxyde de gallium $(HO)_3Ga$ à partir de p_H 3.4, puis, sa disparition dès p_H 9.7; pour rester entre ces limites, il suffit d'observer, comme ci-dessus, le virage du rouge de méthyle; on porte ensuite, à 70°, pendant 2 à 3 minutes; le précipité vient se rassembler à la surface du liquide; on peut le filtrer immédiatement sur creuset de porcelaine; il n'adhère pas aux parois. Cette adaptation de la méthode découverte par TROMBE[2] conduit à une courbe identique à la précédente (Fig. 2) mais, on note 85° pour l'apparition de la galline et 400° pour celle de l'oxyde. La méthode ne permet pas la séparation du gallium et du fer.



Courbes de pyrolyse de l'hydroxyde de gallium précipité par:
Fig. 1. l'ammoniaque; Fig. 2. l'ammoniac; Fig. 3. l'urée; Fig. 4. l'aniline; Fig. 5. le sulfite; Fig. 6. le tannin

Bibliographie p. 329.

3. *Précipitation par l'urée.* Nous avons suivi le mode opératoire de WILLARD ET FOGG[3]. La courbe de pyrolyse (Fig. 3) accuse la formation d'hydroxyde dès 65°, un changement faible de direction à 283° quand les 2/3 de l'eau de constitution sont évacués, enfin, le poids constant correspondant à l'oxyde à partir de 475°. La méthode n'est pas rigoureusement quantitative et ne permet pas, non plus, la séparation du fer.

4. *Précipitation par l'aniline.* Ce réactif complète l'action du thiosulfate de sodium utilisé pour éliminer le fer d'après L. MOSER ET A. BRUKL[4]. L'apparition de l'hydroxyde sec ne se fait qu'à 158° et il faut, au moins, une température de 546° pour obtenir le palier horizontal dû à l'oxyde. A notre avis, la présente méthode est la moins satisfaisante de toutes celles qui ont été proposées pour éliminer le fer dans le gallium. A partir de 749°, la courbe de la Fig. 4 se relèverait d'une façon nette en présence de traces de fer.

5. *Précipitation par un sulfite.* L'emploi du sulfite solide $SO_3Na_2 \cdot 7H_2O$ ou de la liqueur d'hydrogénosulfite donne un produit très facile à filtrer, mais il faut porter le précipité à 813° au moins pour que la déshydratation soit complète et que le poids théorique d'oxyde Ga_2O_3 soit obtenu (Fig. 5). Cette méthode a d'abord été présentée par DENNIS ET BRIDGMAN[5]. Si maintenant, à la liqueur à doser, on ajoute des quantités connues d'azotate ferrique, la courbe de la Fig. 5 conserve la même forme et ne se relève pas vers 800° comme le font toutes les autres. En reprenant le résidu de la calcination par l'acide chlorhydrique (exempt de fer), la réaction bien connue avec le chlorure d'hydroxylammonium et l'$\alpha\alpha'$-dipyridyle reste négative. Comme WENGER ET DUCKERT[6] indiquent $10^{-6,18}$ pour la limite de dilution de cette réaction à la touche, on voit que la méthode au sulfite peut être proposée pour doser le gallium en présence de fer ou pour enlever les dernières traces de fer dans une galline déjà très pure. Ajoutons que nos essais ont porté sur des teneurs en fer ne dépassant pas 1%.

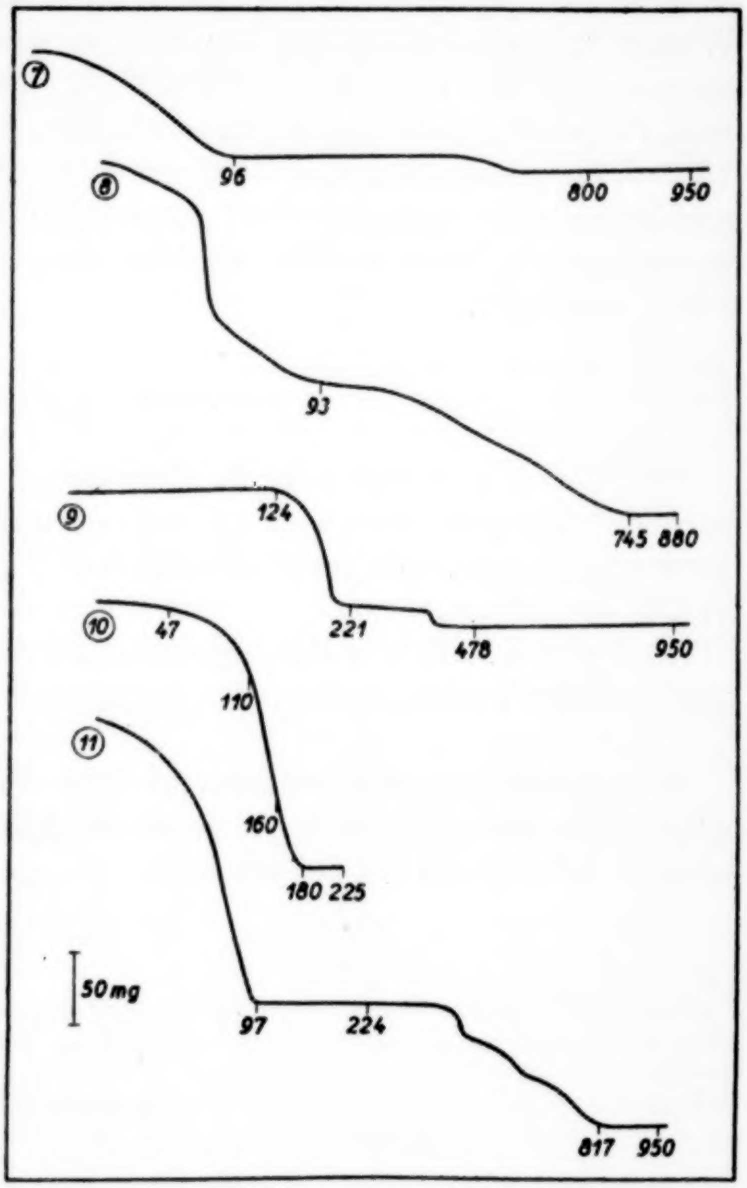
6. *Précipitation par le tannin.* Suivant MOSER ET BRUKL[7], la solution aqueuse de tannin se comporte comme hydrosol négatif vis-à-vis de l'hydroxyde de gallium. La courbe enregistrée (Fig. 6) avec le précipité floconneux obtenu montre deux changements de direction l'un à 65° traduisant la fin du départ d'eau de mouillage, l'autre à 283° où l'oxyde de gallium étant obtenu, la matière organique qui reste mélangée commence sa combustion. Il faut porter l'ensemble à 520° au moins pour arriver au palier horizontal de l'oxyde Ga_2O_3. La méthode au tannin ne sépare ni le fer ni l'aluminium du gallium.

B. FERROCYANURE

Le précipité de ferrocyanure de gallium $[Fe(CN)_6]_3Ga_4$ d'après LECOQ DE BOISBAUDRAN[8] ne se prête guère à la gravimétrie, car il se filtre très difficilement (parfois en 2 jours), s'altère spontanément puisqu'on est obligé d'opérer en milieu très acide et se charge de bleu de Prusse. Le mélange d'oxydes résiduels n'est pas

Bibliographie p. 329.

tel que Ga/Fe = 4/3; la méthode peut juste servir de séparation et, d'une manière générale, on connaît maintenant des procédés bien meilleurs. Dans ces conditions, l'interprétation de la courbe de destruction par la chaleur (Fig. 7) ne présente guère d'intérêt; elle est toujours décroissante jusqu'à 800°, température où apparaissent à poids constant les oxydes et le carbure de fer C_2Fe.



Courbes de pyrolyse des dérivés du gallium: Fig. 7. Ferrocyanure; Fig. 8. Cupferronate; Fig. 9. Camphorate; Fig. 10. Oxinate; Fig. 11. Dibromo oxinate

C. CUPFERRONATE

Nous avons suivi le mode opératoire de MOSER ET BRUKL[4]. Le cupferronate formé, relativement instable, se détruit partiellement à 45°; après quoi, la courbe tracée (Fig. 8) descend plus lentement quoique d'une manière très tourmentée. Il faut chauffer jusqu'à 745° pour obtenir le poids constant, et d'ailleurs quantitatif, correspondant à l'oxyde Ga_2O_3. Le fer pouvant exister avec la gallium est naturellement précipité simultanément.

D. CAMPHORATE

Cette méthode a été exécutée en suivant les prescriptions d'ATO[9] qui l'a découverte. La courbe que nous avons tracée (Fig. 9) permet de modifier d'une façon intéressante la fin du dosage. En effet, le précipité de camphorate anhydre $[C_8H_{14}(CO_2)_2]_3 Ga_2$, lavé avec l'éthanol, l'acétone et l'éther est rapidement sec et se conserve avec cette formule jusqu'à 125°. Il suffit de le maintenir entre 94° et 110° pendant une demi-heure et de multiplier le poids trouvé par 0.189 pour obtenir celui du gallium analysé.

La destruction de la matière organique se produit au delà de 125° et s'achève à 478°, température à partir de laquelle se manifeste le palier correspondant à l'oxyde Ga_2O_3. Cette excellente méthode de séparation et de dosage ne permet pas cependant d'opérer en présence de fer et d'indium.

Bibliographie p. 329.

E. OXINATE

Le mode opératoire adopté pour la précipitation est celui de GEILMANN ET WRIGGE[10], mais, tandis que ces auteurs recommandent d'effectuer le séchage entre 110° et 150°, la courbe enregistrée (Fig. 10) montre que l'oxinate de gallium perd du poids dès la température ordinaire. Aucun palier ne se manifeste avant 180° où le creuset est rempli de charbon. Le composé envisagé est manifestement sublimable et la région 110–150° correspond précisément à la plus grande vitesse de destruction. Nous considérons donc comme douteux le dosage du gallium sous forme d'oxinate.

F. DIBROMO-5,7 OXINATE

Par contre, le dosage avec la dibromo-5,7 oxine suivant E. GASTINGER[11] est excellent. On peut maintenir anhydre et sans décomposition, le composé formé entre 100° et 224°, puis, peser sous forme de $(C_9H_4Br_2NO)_3Ga$, composé qui contient 7.14% de gallium.

Au-dessus de 287°, la décomposition du dibromo-oxinate devient rapide et, à partir de 817°, on arrive au palier horizontal de l'oxyde Ga_2O_3.

Nous remercions chaleureusement M. le Prof. G. CHARLOT qui a mis à notre disposition des quantités importantes de gallium et M. le Dr J. BARDET, dont les conseils avisés nous ont été précieux.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont déterminé à l'aide de la thermobalance de Chevenard, les températures minima auxquelles il faut porter les dérivés du *gallium* pour les convertir quantitativement en oxyde Ga_2O_3.

Hydroxyde par l'ammoniaque	408°
Hydroxyde par l'ammoniac	400°
Hydroxyde par l'urée	475°
Hydroxyde par l'aniline	546°
Hydroxyde par le sulfite	813°
Hydroxyde par le tannin	520°
Cupferronate	745°
Camphorate	478°
Dibromo-oxinate	817°

Ils proposent d'écarter les méthodes par précipitation en ferrocyanure et en oxinate. La précipitation par la méthode de TROMBE est excellente. Le camphorate et le dibromo-oxinate peuvent être pesés anhydres dans les limites de température indiquées. Enfin, ils résolvent d'une façon nouvelle et sûre, le problème de la séparation du gallium et du fer par l'emploi du sulfite de sodium.

Bibliographie p. 329.

SUMMARY

With the help of the Chevenard thermobalance the authors have determined the minimum temperatures necessary for quantitatively converting the derivatives of gallium into oxide Ga_2O_3.

Hydroxide by ammonium hydroxide	408°
Hydroxide by ammonia	400°
Hydroxide by urea	475°
Hydroxide by aniline	546°
Hydroxide by sulphite	813°
Hydroxide by tannin	520°
Cupferron	745°
Camphorate	478°
Dibromo-oxinate	817°

They do not recommend methods of precipitation as ferrocyanide and as oxinate. Precipitation by **Trombe**'s method is excellent. Camphorate and dibromo-oxinate can be weighed anhydrous within the specified limits of temperature. Finally, the authors solve, in a new certain manner, the problem of separation of gallium and iron by use of sodium sulphite.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser bestimmten mit Hilfe der Thermowage von Chevenard die Minimumtemperaturen, auf die man die Derivate von Gallium bringen muss, um sie quantitativ in das Oxyd Ga_2O_3 umzusetzen.

Hydroxyd mit Ammoniumhydroxyd	408°
Hydroxyd mit Ammoniak	400°
Hydroxyd mit Harnstoff	475°
Hydroxyd mit Anilin	546°
Hydroxyd mit Sulfit	813°
Hydroxyd mit Tannin	520°
Cupferronat	745°
Kampherat	478°
Dibromoxinat	817°

Sie schlagen vor, die Methoden der Präzipitation als Ferrocyanid und Oxinat (8-Oxychinolat) zu verwerfen. Die Präzipitation nach der Methode von **Trombe** ist ausgezeichnet. Das Kampherat und Dibromoxinat können innerhalb der angegebenen Temperaturgrenzen wasserfrei gewogen worden. Schliesslich lösen sie auf eine neue und sichere Art das Problem der Trennung von Gallium und Eisen durch Anwendung von Natriumsulfit.

BIBLIOGRAPHIE

[1] W. F. Hillebrand et G. E. F. Lundell, *Applied inorganic analysis* (1929) 387.
[2] F. Trombe, *Compt. rend.*, 275 (1942) 539; 216 (1943) 888; 225 (1947) 1156.
[3] H. H. Willard et H. C. Fogg, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 1179, 2422.
[4] L. Moser et A. Brukl, *Monatsh.*, 51 (1929) 325.
[5] L. M. Dennis et J. A. Bridgman, *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1918) 1544.
[6] P. Wenger et R. Duckert, *Réactifs pour l'analyse qualitative minérale*, Wepf et Cie, Bâle 1945.
[7] L. Moser et A. Brukl, *Monatsh.*, 50 (1928) 181.
[8] Lecoq de Boisbaudran, *Ann. chim. phys.*, 10 (1877) 124.
[9] S. Ato, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research Tokyo*, 12 (1929/30) 225; 15 (1931) 289.
[10] W. Geilmann et F. W. Wrigge, *Z. anorg. Chem.*, 209 (1932) 135.
[11] E. Gastinger, *Z. anal. Chem.*, 126 (1944) 373.

Reçu le 2 août 1948

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XXIII. DOSAGE DE L'INDIUM*

par

MME THÉRÈSE DUPUIS ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B Sorbonne, Paris (France)

Pondéralement, l'indium se dose sous forme
d'hydroxyde,
de sulfure,
de phosphate,
d'indium (III) chlorure d'hexammino-cobalt (III),
d'oxinate,
de diéthyldithiocarbamate.

Les courbes enregistrées avec la thermobalance de Chevenard, pour chacun de ces corps, conduisent aux résultats suivants.

A. HYDROXYDE

1. *Précipitation par l'ammoniaque.* L'hydroxyde est formé en précipitant à l'ébullition l'azotate d'indium par l'ammoniaque étendue, suivant MOSER ET SIEGMANN[1]. Après filtration à chaud, lavage avec l'eau, on obtient un produit floconneux dont la perte de poids se représente par la Fig. 1. Jusqu'à 119°, l'eau d'imbibition s'échappe. Cette température correspond à l'apparition de l'hydroxyde $(HO)_3In$, mais celui-ci n'est pas stable; il n'y correspond pas de palier horizontal. A 232° environ, les 5/6 de l'eau de constitution étant évacués, on observe une nouvelle brisure beaucoup plus nette dans le cas suivant. Le poids constant correspondant à l'oxyde se manifeste dès 345°; nos prédécesseurs avaient fourni les nombres 850°, 1000° ou 1200° quand ils opéraient la pesée en vase clos pour éviter le gain de vapeur d'eau par le produit calciné.

2. *Précipitation par l'hexaméthylène tétramine.* Si maintenant, on remplace l'ammoniaque par l'hexaméthylène tétramine, comme l'ont fait MOSER ET SIEGMANN[1], l'hydroxyde précipité donne, suivant la Fig. 2, le départ d'humidité jusqu'à 86°. L'hydroxyde se détruit alors aussitôt, mais, entre 287° et 380°, on observe un palier horizontal bien marqué, quand les 5/6 de l'eau de constitution

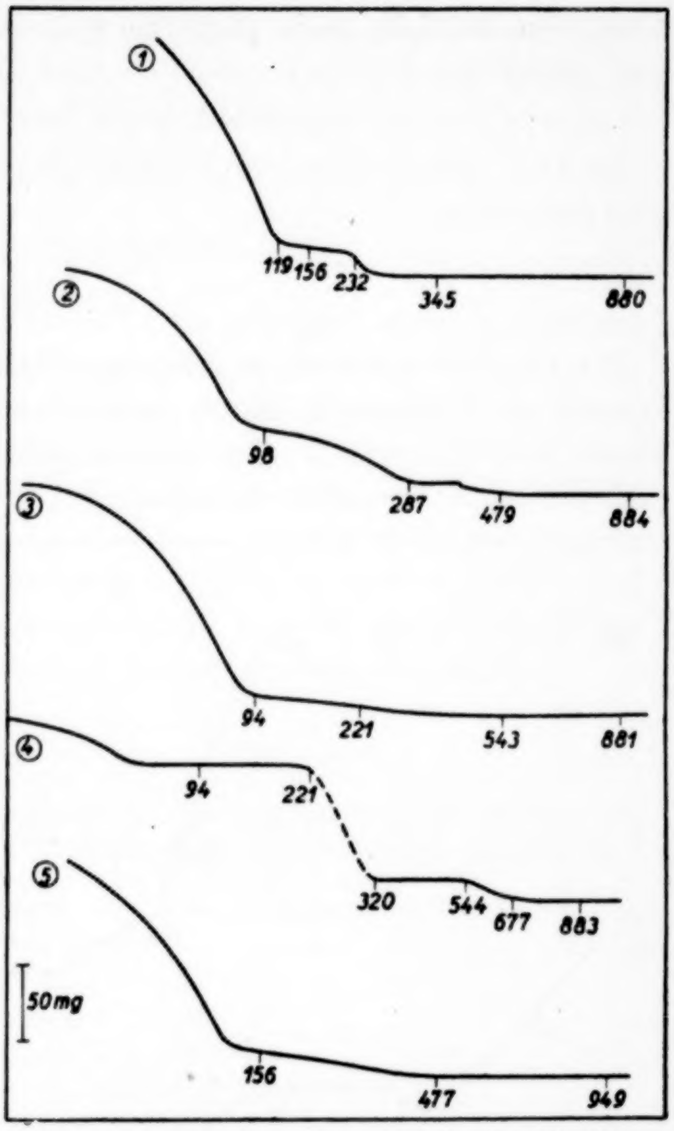
---

* Pour XXII, voir TH. DUPUIS ET CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 324.

Bibliographie p. 334.

sont évacués. Le corps existant suivant ce palier, de formule 2 $In_2O_3.H_2O$ n'a pas été signalé; il apparaît d'une façon plus ou moins nette, mais constante sur tous nos enregistrements. Sa déshydratation s'achève, à son tour à 546° où commence le palier horizontal de l'oxyde In_2O_3.

3. *Précipitation par le cyanate de potassium.* Les mêmes auteurs[1] ont également étudié une méthode de précipitation calquée sur celle du dosage de l'aluminium à l'aide du cyanate de potassium. La courbe enregistrée (Fig. 3) est tout à fait analogue à la précédente; l'apparition de l'hydroxyde se fait à 87° et celle du semi-hydrate, à 250°; ce dernier ne fournit pas, toutefois, de palier horizontal bien marqué. Dès 475°, l'oxyde est complètement formé. La méthode au cyanate est excellente.



Courbes de pyrolyse des dérivés de l'indium: Fig. 1. Hydroxyde par l'ammoniaque; Fig. 2. Hydroxyde par l'hexaméthylène tétramine; Fig. 3. Hydroxyde par le cyanate; Fig. 4. Sulfure; Fig. 5. Phosphate

B. SULFURE

Le sulfure S_3In_2 est précipité, en milieu acétique, par l'hydrogène sulfuré dissous dans l'acétone (A. THIEL ET H. LUCKMANN[2]). La courbe de la Fig. 4 indique d'abord la perte d'eau jusqu'à 94°. De cette température à 221°, on peut peser le sulfure tel qu'il vient d'être chauffé à l'air libre. Le palier correspondant est parfaitement horizontal, mais on n'avait jamais proposé de faire la pesée après chauffage entre ces deux limites. Si l'on continue le chauffage *dans l'air*, il se produit une double transformation: a) de 221° à 320°, on observe une perte de poids tout à fait irrégulière, entrecoupée; le dégagement de gaz sulfureux s'effectue par soubresauts; le résultat est le sulfure d'indium bivalent SIn, stable entre 320° et 544°, formé suivant

$$O_2 + In_2S_3 = 2\,SIn + SO_2;$$

une nouvelle possibilité s'offre donc pour le dosage automatique de l'indium; b) en poursuivant le chauffage, il se manifeste une seconde oxydation; il y a gain

Bibliographie p. 334.

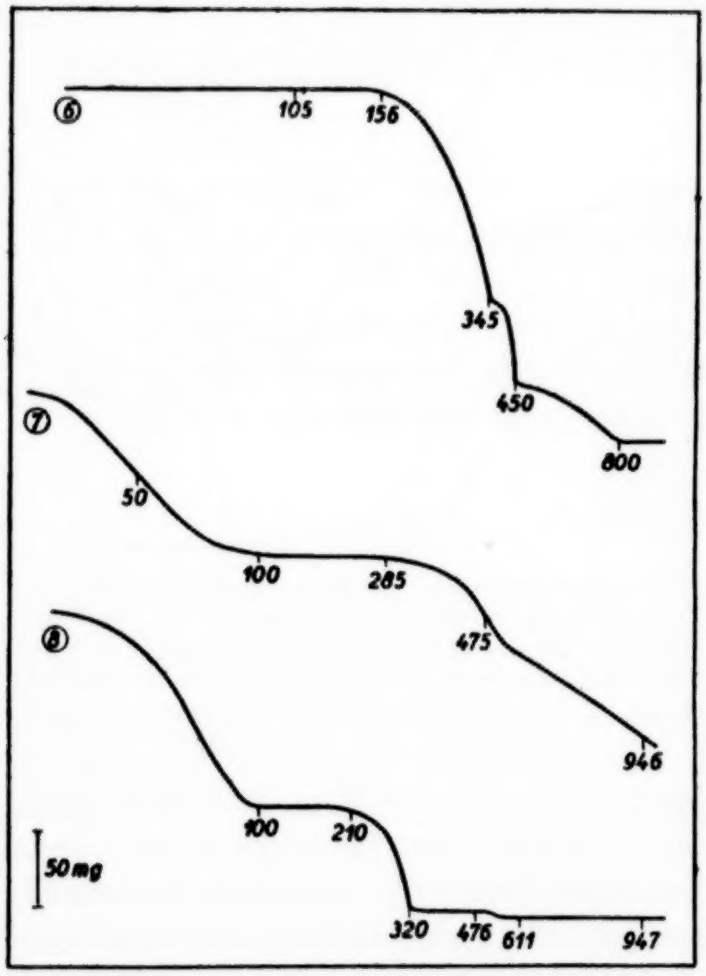
d'oxygène de l'air, mais perte de gaz sulfureux et l'on arrive au trioxyde dès 690°, suivant

$$2\,\mathrm{SIn} + 7/2\,\mathrm{O_2} = \mathrm{In_2O_3} + 2\,\mathrm{SO_2}.$$

Les trois paliers correspondants à S_3In_2, à SIn et In_2O_3 sont parfaitement parallèles entre eux.

C. PHOSPHATE

D'après F. ENSSLEIN[3], le phosphate diammonique précipite, en milieu acétique, la solution d'azotate d'indium sous forme de phosphate blanc PO_4In. La courbe tracée pour ce corps (Fig. 5) indique qu'il acquiert un poids à peu près constant à partir de 477°; le palier correspondant à ce phosphate n'est pas rigoureusement horizontal.



Courbes de pyrolyse des dérivés de l'indium: Fig. 6. Indichlorure lutéocobaltique; Fig. 7. Oxinate; Fig. 8. Diéthyldithiocarbamate

D. INDIUM (III) HEXACHLORURE D'HEXAMMINOCOBALT (III) (INDICHLORURE LUTÉOCOBALTIQUE)

Le chlorure indique fournit aisément, en milieu chlorhydrique, avec le chlorure lutéocobaltique, d'après ENSSLEIN[3], un précipité jaune de formule $[InCl_6]\,[Co(NH_3)_6]$. Ce précipité perd lentement du poids, même à 105°. A 130°, la perte atteint déjà 2 mg sur 267 mg; après quoi, la destruction devient rapide. A 800°, il ne reste dans le creuset que l'oxyde CoO après départ de chlorure indique, d'ammoniaque, de chlore, d'acide chlorhydrique. Les deux changements de direction nets à 345° et 450° ne correspondent pas, cependant à des résultats simples, et il paraît difficile de traduire cette pyrolyse par une équation unique (Fig. 6). En vue d'un résultat correct, nous conseillons de laver le précipité avec l'éthanol et l'éther, puis, de le sécher sans dépasser 95°.

E. OXINATE

Nous avons suivi le mode opératoire de W. GEILMANN ET F. WRIGGE[4] qui

Bibliographie p. 334.

recommandent de faire le séchage entre 110° et 150°; ces températures sont convenables; en réalité, le palier, bien horizontal, de l'oxinate anhydre $C_9H_6NO)_3In$ s'étend de 100° à 285° (Fig. 7). Après quoi, la matière organique se détruit et l'oxyde d'indium n'apparaît qu'au-dessus de 1000°.

F. DIÉTHYLDITHIOCARBAMATE

Le mode opératoire d'Ensslein[3] nous conduit à un précipité blanc de formule $[CS_2.N(C_2H_5)_2]_3$ In, qui présente un palier presque horizontal entre 100° et 210°; la température de 105°, recommandée par l'auteur, paraît convenable. En toute rigueur, pour obtenir les résultats les plus précis, il ne faut pas dépasser 157° pour le séchage. La suite de la courbe tracée (Fig. 8) ressemble beaucoup à celle de la Figure 4 relative au sulfure; on aboutit à l'oxyde In_2O_3 au-dessus de 600°, après passage au sulfure SIn, qui se montre à peu près stable entre 320° et 480°.

C'est avec grand plaisir que nous remercions M. le Prof. G. Charlot d'avoir bien voulu mettre des quantités importantes d'indium à notre disposition.

RÉSUMÉ

Les auteurs précisent quelques points de la chimie de l'indium, mettent en évidence un hydrate 2 $In_2O_3.H_2O$ et étudient en détail le comportement du sulfure indiqué chauffé dans l'air. Comparé à celui de gallium, l'oxinate se montre particulièrement stable.

Les composés servant au dosage gravimétrique de l'indium doivent être chauffés aux températures suivantes pour donner des résultats corrects:

Hydroxyde par l'ammoniaque	345°
Hydroxyde par l'hexaméthylène tétramine	546°
Hydroxyde par le cyanate	475°
Sulfure	94–221°, 320–544°, 690°
Phosphate	477°
Indichlorure lutéocobaltique	100–105°
Oxinate	100–285°
Diéthyldithiocarbamate	100–210°

Les méthodes au cyanate et à l'oxinate paraissent être les meilleures à tous égards.

SUMMARY

The authors discuss several aspects of the chemistry of indium, giving evidence for a hydrate 2 $In_2O_3.H_2O$ and studying in detail the behaviour of indium sulphide heated in air. Compared with that of gallium, the oxinate is particularly stable.

Compounds used for the gravimetric determination of indium should be heated to the following temperatures in order to give correct results:

Hydroxide by ammonia	345°
Hydroxide by hexamethylene tetramine	546°
Hydroxide by cyanate	475°
Sulphide	94–221°, 320–544°, 690°
Phosphate	477°
Luteocobaltic indichloride	100–105°
Oxinate	100–285°
Diethyldithiocarbamate	100–210°

The methods by cyanate and oxinate appear to be the best in all respects.

Bibliographie p. 334.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser diskutieren einige Punkte der Indiumchemie, beweisen die Existenz eines Hydrats $2\,In_2O_3.H_2O$ und untersuchen ausführlich das Verhalten von Indiumsulfid bei Erhitzen in Luft. Im Vergleich mit Gallium, zeigt das Oxinat sich besonders stabil.

Die zur gravimetrischen Indiumbestimmung dienenden Verbindungen müssen auf die folgenden Temperaturen erhitzt werden, um richtige Resultate zu liefern:

Hydroxyd mit Ammoniak	345°
Hydroxyd mit Hexamethylentetramin	546°
Hydroxyd mit Cyanat	475°
Sulfid	94–221°, 320–544°, 690°
Phosphat	477°
Luteokobalti-Indiumchlorid	100–105°
Oxinat (8-Oxychinolat)	100–285°
Diäthyldithiocarbamat	100–210°

Die Methoden mit Cyanat und Oxinat scheinen in jeder Beziehung die besten zu sein.

BIBLIOGRAPHIE

[1] L. Moser et F. Siegmann, *Monatsh.*, 55 (1930) 18.
[2] A. Thiel et H. Luckmann, *Z. anorg. Chem.*, 172 (1928) 359.
[3] F. Ensslein, *Metall u. Erz.*, 38 (1941) 305.
[4] W. Geilmann et F. Wrigge, *Z. anorg. Chem.*, 209 (1932) 129.

Reçu le 2 août 1948

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XXIV. DOSAGE DE L'URANIUM*

par

CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B Sorbonne, Paris (France)

Pondéralement, l'uranium se dose par précipitation en pyro-uranate d'ammonium (par l'ammoniaque, la pyridine, l'éthylène-diamine, l'oxyde de mercure, le benzoate d'ammonium, l'hexaméthylène-tétramine, le tannin),

peroxyde d'uranium-VI,
oxyfluorure d'uranium-IV,
sulfure d'uranium-VI,
phosphate d'uranium-VI,
oxalate d'uranium-IV,
cupferronate d'uranium-IV,
complexe interne avec la β-isatoxime,
oxinate d'uranium-VI,
complexe avec l'acide quinaldinique.

A l'exception du phosphate, tous ces corps donnent l'oxyde salin U_3O_8 par chauffage, à une température convenable.

L'installation de la thermobalance de CHEVENARD actuelle ne permet pas l'enregistrement de la perte de poids d'un corps maintenu dans l'hydrogène, de sorte que nous avons dû laisser de côté la pesée, réputée si exacte, sous forme d'oxyde UO_2.

La précipitation avec l'éthylène-diamine n'amène aucun avantage sur celle à la pyridine, ou même à l'ammoniaque, mais seulement l'inconvénient d'un réactif plus coûteux. L'emploi de l'oxyde de mercure suivant ALIBEGOFF[1] a été écarté, d'abord, à cause des difficultés de la manipulation, ensuite, parce que le procédé ne donne pas des résultats quantitatifs, en accord, d'ailleurs, avec les expériences de SCHWARZ[2]. Par contre, nous avons mis au point, un procédé de précipitation par l'air chargé de gaz ammoniac, suivant la méthode de TROMBE[8].

La pesée sous forme de $V_2O_5.2UO_3$ indiquée par BLAIR[9] est traitée à l'article "Vanadium".

---

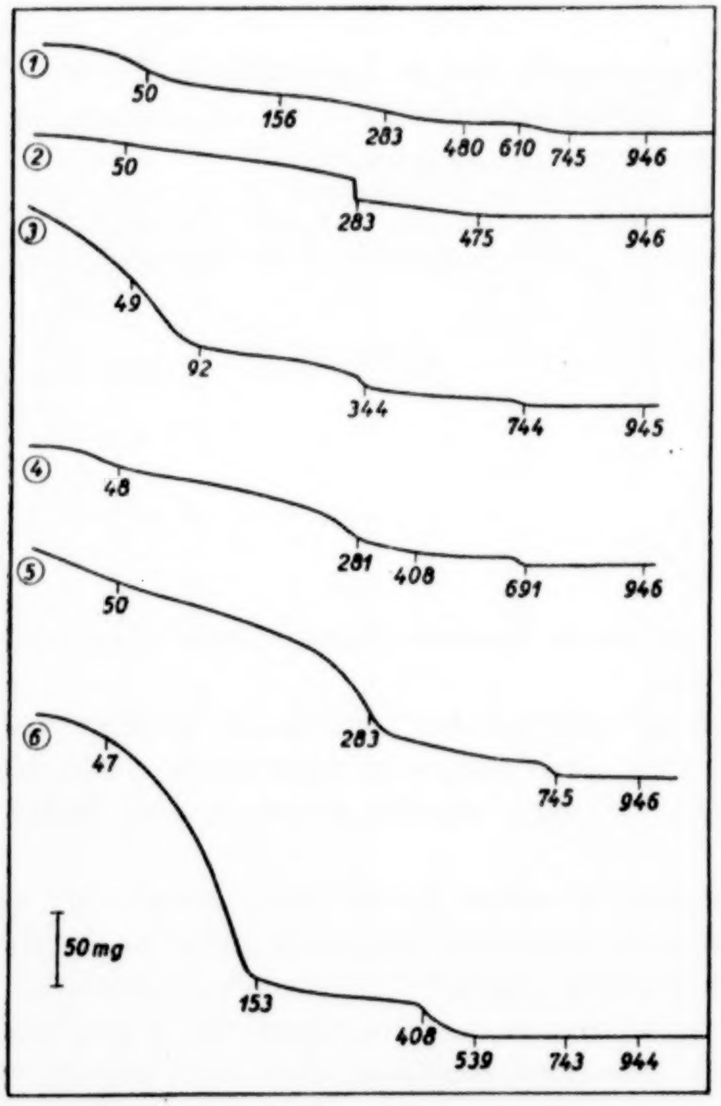
[*] Pour XXIII, voir TH. DUPUIS ET CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 330.

Bibliographie p. 343/344.

Nous ne conservons nulle part, la notation avec les ions UO_2, car nous considérons comme suffisamment établi par les expériences de JOLIBOIS[3] le fait que les sels dits d'uranyle, sont des sels basiques, tant à l'état sec qu'en solution et qu'ils contiennent le groupement UO_3 et non UO_2.

A. PRÉCIPITATION EN PYRO-URANATE D'AMMONIUM

a. *Méthode à l'ammoniaque.* Le précipité jaune de formule $U_2O_7(NH_4)_2$ est formé suivant les indications de KERN[10] et en évitant l'emploi de chlorure d'ammonium pour qu'il ne se forme pas d'oxychlorure volatil. La courbe enregistrée (Fig. 1) confirme les travaux de LEBEAU[11], de TAMMANN ET ROSENTHAL[12], infirme ceux de FISCHER[13]. Le trioxyde UO_3 donne un palier sensiblement horizontal entre 480° et 610°. Sa dissociation se produit alors pour s'achever à 745°. De 745° à 946°, nous avons le domaine de l'oxyde salin U_3O_8 qui constitue la forme de pesée. Au-delà, la courbe s'abaisse; le produit devient de plus en plus noir; la dissociation qui conduit à l'oxyde UO_2 semble, sur tous les enregistrements, quelle que soit la matière de départ, commencer à 946°. C'est la température qu'il importe de ne pas dépasser si l'on chauffe dans l'air ou l'oxygène.



Courbes de pyrolyse des dérivés de l'uranium: Fig. 1. Pyro-uranate par l'ammoniaque; Fig. 2. Id. par le gaz ammoniac; Fig. 3. Précipitation par la pyridine; Fig. 4. Id. par le benzoate d'ammonium; Fig. 5. Id. par l'hexaméthylène-tétramine; Fig. 6. Id. par le tannin

b. *Par le gaz ammoniac.* En suivant la technique déjà indiquée pour l'aluminium et le gallium, j'ai effectué la précipitation de l'uranium d'une solution de sulfate $(SO_4)_3U.2\,UO_3$, non additionnée préalablement d'un sel ammoniacal, par un courant d'air très lent chargé de gaz ammoniac, conformément à la technique indiquée par TROMBE pour les terres rares[8]. Le précipité de pyro-uranate apparaît dès p_H 3.8; on peut le filtrer, le laver et le peser aussitôt. La courbe de pyrolyse (Fig. 2) montre une discontinuité très nette à 283° où il y a perte subite de gaz ammoniac. L'oxyde UO_3 formé perd graduellement du poids jusqu'à 675°. L'oxyde U_3O_8 donne un palier horizontal allant de cette dernière température à 946°. L'équilibre qui se manifeste entre les deux oxydes est très lent à s'établir. De 475° à 675°, la variation de poids (perte d'oxygène) n'atteint pas 1 mg sur 118 mg d'oxyde U_3O_8, de sorte que si l'on fait le dosage automatique de l'uranium après avoir effectué la précipitation suivant la méthode très pratique de TROMBE, on pourra choisir, pour le calcul, n'importe quel point de la courbe placé entre 475° et 946°.

c. *Par la pyridine.* On ne retrouve pas chez l'uranium des différences aussi marquées que dans le cas de l'aluminium lorsqu'on emploie pour la précipitation, au lieu d'ammoniaque, la pyridine, l'éthylène-diamine, le tannin, l'hexaméthylène-tétramine et même, le benzoate d'ammonium, tous corps qui favorisent la filtration. L'emploi de pyridine, suivant OSTROUMOV[14] ne semble pas devoir s'imposer. La courbe de pyrolyse du précipité jaune d'or formé (Fig. 3) accuse au départ une perte d'eau rapide jusqu'à 80°. Le pyro-uranate se détruit alors lentement et subit une élimination brusque de pyridine à 325°. L'oxyde UO_3 libéré évolue alors lentement jusqu'à 745°. Là encore, l'oxyde salin présente un palier bien horizontal de 745° à 946°.

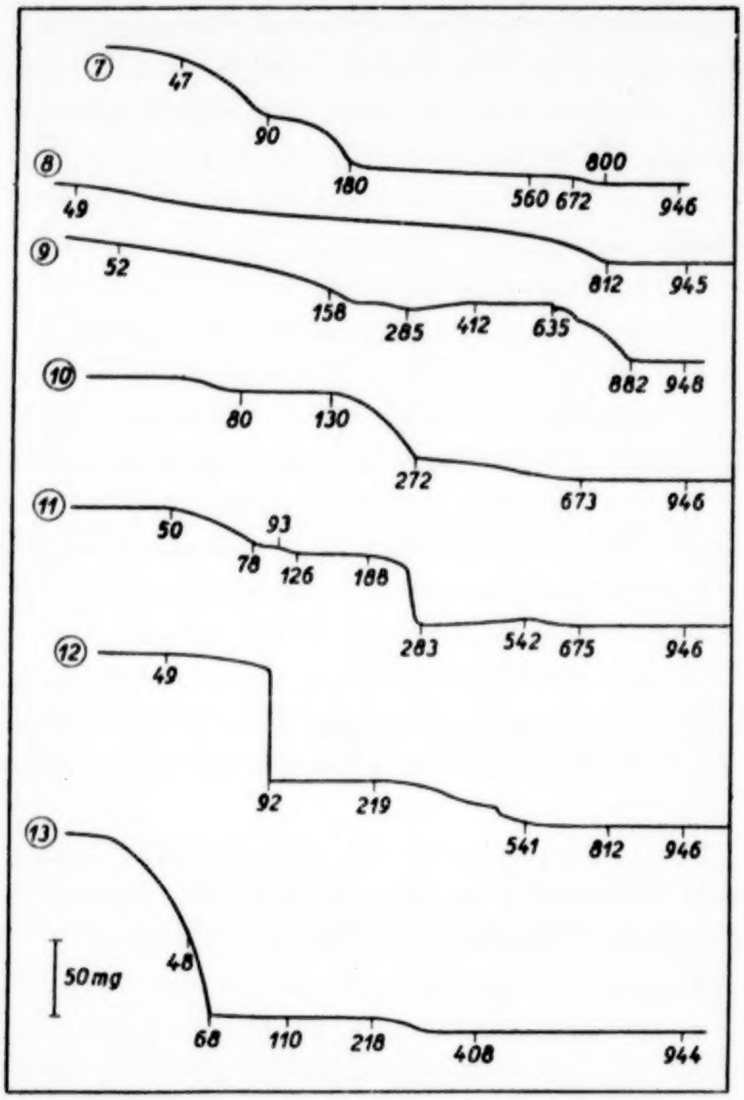
d. *Par le benzoate d'ammonium.* La technique suivie est celle de SHEMYAKIN, ADAMOVICH ET PAVLOVA[15]. La courbe tracée est, en tous points, identique à la précédente, mais l'oxyde salin apparaît, à poids constant, dès 691° (Fig. 4).

e. *Par l'hexaméthylène-tétramine.* La précipitation par ce corps est due à RÂY[16]; le corps formé adhère assez fortement aux vases de verre et au papier. Il perd du poids dès la température ordinaire (Fig. 5); les matières organiques cessent de se dégager à 300° où s'observe une brisure nette de la courbe. L'oxyde UO_3 formé présente un palier horizontal dans l'étendue 540–650°. De 745° à 946°, nous trouvons encore le domaine de l'oxyde salin.

f. *Par le tannin.* La méthode de DAS-GUPTA[17] donne un précipité volumineux, se filtrant bien, un quart d'heure après sa production; la courbe qui lui correspond (Fig. 6) montre qu'il perd du poids dès la température ordinaire et le départ d'eau se manifeste jusque vers 140°. Le "tannate" apparu se désorganise lentement et laisse, à 400°, un mélange d'oxyde UO_3 et de charbon non-brûlé. L'oxyde U_3O_8 se forme à partir de 539°, mais se dissocie déjà dès 878°, sans doute à cause de la petite trace de charbon qui lui reste adhérente et agit comme réducteur. La méthode au tannin constitue le seul cas observé où l'oxyde U_3O_8 qui en résulte se détruit avant 946°.

B. PRÉCIPITATION EN PEROXYDE D'URANIUM-VI

Le précipité habituellement écrit $UO_4.2H_2O$ est formé, en milieu acide, en traitant l'azotate $(NO_3)_6U.2UO_3$ par l'eau oxygénée à 12 volumes. Cette méthode



Courbes de pyrolyse des dérivés de l'uranium: Fig. 7. Peroxyde d'uranium; Fig. 8. Oxyfluorure; Fig. 9. Oxysulfure; Fig. 10. Phosphate acide; Fig. 11. Oxalate uraneux; Fig. 12. Cupferronate uraneux; Fig. 13. Complexe avec la β-isatoxime

est condamnée par SCHWARZ[2], qui ne la trouve pas précise; je ne suis pas de son avis; elle est très exacte et se prête bien à la séparation de l'uranium et d'autres métaux. WUNDER ET WENGER[19] séparent ainsi le glucinium et l'uranium dans les pegmatites de Madagascar.

L'interprétation de la courbe de pyrolyse (Fig. 7) n'a pu se faire qu'en abandonnant la formule de "peroxyde", soit $UO_4.2H_2O$, exacte du point de vue de la composition centésimale, mais non précise sous cette forme. Jusqu'à 90°, l'eau d'imbibition s'échappe doucement et c'est à cette température seulement que l'on est en présence du corps de formule ci-dessus. Il perd alors rigoureusement une molécule d'eau oxygénée dans l'intervalle 90–180°. Alors seulement, le résidu qui a la formule $UO_3.H_2O$ abandonne lentement une molécule d'eau pour conduire au palier horizontal de l'oxyde UO_3 entre 560° et 672°; à son tour, l'oxyde salin est stable entre 800° et 946°, intervalle à utiliser par l'analyste.

Il semblerait donc plus conforme à l'expérience d'écrire la formule ci-dessus $UO_3.H_2O_2.H_2O$. Cette manière de voir est d'ailleurs justifiée physiquement; les mesures de LECOMTE ET FREYMANN[7], puis celles que j'ai refaites avec LECOMTE, montrent, sans aucun doute que le "peroxyde" présente, à l'état de poudre, un spectre d'absorption entre 6 et 15 microns qui ressemble beaucoup à celui de l'oxyde UO_3 sec ou humide et montre, en particulier, une très forte bande d'absorption infrarouge à 920 cm^{-1}, caractéristique du groupement UO_3 et de tous les corps (sels d'uranyle) qui le renferment. Les corps du type XO_4 présentent un spectre tout différent qui nous est bien connu; voir, par exemple, un travail précédent sur le groupement PO_4 et le groupement CrO_4 (CL. DUVAL ET J. LECOMTE[20]).

Bibliographie p. 343/344.

Cette manière de voir détruit naturellement la notion d'octovalence de l'uranium (à laquelle on ne croyait guère); on peut rester surpris de la stabilité relative d'un corps renfermant une molécule d'eau oxygénée combinée au voisinage de 100°.

C. OXYFLUORURE D'URANIUM-IV

Cette méthode de dosage ne s'applique qu'aux composés contenant de l'uranium tétravalent. La liqueur qui m'a servi de départ provenait de la réduction par le zinc pur et l'acide sulfurique, du sulfate d'uranium-VI. Sa teneur était fixée par un dosage volumétrique classique à l'aide de permanganate. Le précipité $UOF_2 . 2\,H_2O$ formé en capsule de platine, se lave aisément par décantation et donne lieu à une pesée fort précise, si l'on a soin de maintenir le creuset de platine entre 812° et 945°, comme l'indique la courbe tracée (Fig. 8). Le dégagement d'acide fluorhydrique se fait très régulièrement depuis la température ordinaire jusqu'à 812°. Il ne saurait être question de peser le sel anhydre UOF_2. On fait quelquefois remarquer que ce mode de dosage est difficile à cause de l'oxydation des sels uraneux en sels uraniques; j'ajouterai, à mon tour, que cette oxydation est insensible si l'on a soin de maintenir une certaine acidité dans le milieu et qu'un mélange uranium-IV-uranium-VI conserve, dans ces conditions, son titre pendant au moins 4 heures dans un vase ouvert à l'air libre, ce qui est largement suffisant pour effectuer la précipitation et le dosage.

D. PRÉCIPITATION EN OXYSULFURE D'URANIUM

Par application de la méthode de ROSE[22], on obtient un précipité qui évolue spontanément à froid; il perd de l'eau et du soufre jusqu'à 285° environ; déjà, à cette température, l'oxyde UO_2 libéré s'oxyde et l'on observe la résultante de deux phénomènes (Fig. 9). Le gain d'oxygène s'achève à 412° et l'oxyde UO_3 formé est alors stable jusqu'à 635°; comme le palier correspondant est bien horizontal, on peut peser, sous cette forme. L'oxyde salin n'apparaît à l'état de pureté qu'à 860° et jusqu'à 948°. Cette méthode est précise, mais la précipitation est vraiment délicate; il faut parfois attendre 24 heures pour obtenir un filtrat bien limpide et il y a risque d'introduction de gaz carbonique dans le liquide à doser, ce qui abaisse les résultats, puisque l'oxysulfure attendu se complexe avec le carbonate d'ammonium.

Je n'ai pas pu vérifier l'assertion de PIERLÉ[5], suivant laquelle l'oxyde final renfermerait l'ion sulfate.

E. PRÉCIPITATION EN PHOSPHATE MONOACIDE

Ce mode de dosage recommandé par COOMANS[23], dans son étude critique, a été reproduit suivant les indications de KERN[10]. La manipulation est assez désagréable, car le précipité formé adhère fortement au papier, colmate les filtres, etc. La courbe qui lui correspond (Fig. 10) accuse le départ d'humidité jusqu'à 80° où apparaît l'hydrate $(PO_4H)_3U.2\,UO_3.12\,H_2O$ (ancien $PO_4HUO_2.4\,H_2O$). Celui-ci est fort peu stable à cette température et il commence à se dissocier à 130°. Le sel anhydre est apparu à 272°, mais se montre lui-même fort peu stable; dès 281° il se transforme en pyrophosphate $(P_2O_7)_3U_2.4\,UO_3$, qui est stable au-dessus de 673° et ne semble pas se dissocier au voisinage de 1000°. Le palier correspondant à ce pyrophosphate est rigoureusement horizontal. On n'est pas gêné par l'hygroscopicité du produit, puisque, rappelons-le, on ne sort pas le creuset du four pour évaluer son poids.

F. PRÉCIPITATION EN OXALATE D'URANIUM-IV

Ce mode de dosage ne s'applique qu'aux solutions d'uranium-IV. La réduction a été effectuée avec du zinc BERTRAND, comme il est dit à propos du fluorure et le mode opératoire adopté est celui de ROSSI[24]. Il faut bien prendre de l'acide oxalique et non un oxalate alcalin. Le précipité vert pâle $(C_2O_4)_2U.6\,H_2O$ perd d'abord 4 molécules d'eau entre 50° et 78° (Fig. 11); le dihydrate (non signalé jusqu'ici) se manifeste par un court palier horizontal allant de 78° à 93°. L'oxalate anhydre présente alors un nouveau palier bien horizontal allant de 126° à 188°; je propose cette nouvelle forme de dosage pour l'uranium-tétravalent; on maintiendra, par exemple, le creuset à 156°, au milieu du palier; un tel procédé se prête bien aussi au dosage automatique dans un creuset de verre fritté ou dans un creuset de Gooch muni d'amiante. Après 188°, et surtout après 250°, l'oxalate se décompose brusquement, en perdant, comme d'habitude, de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique, tandis que le résidu reprend de l'oxygène; en effet, il est très surprenant de noter que l'oxyde résiduel n'a pas la composition UO_2, ainsi qu'on pourrait s'y attendre, mais que c'est l'oxyde salin U_3O_8. Celui-ci n'est pas stable pendant longtemps; il prend la quantité d'oxygène nécessaire pour donner quantitativement l'oxyde UO_3; enfin, celui-ci redonne l'oxyde salin au-dessus de 700°. Ces transformations, en raison du faible poids d'oxygène mis en jeu, avaient échappé jusqu'ici à la pesée directe, mais l'inscription continue les décèle avec une grande netteté, et avec un poids d'oxyde U_3O_8 de l'ordre de 100 mg, on peut vérifier sur le papier photographique, d'une manière quantitative, l'oxydation et la réduction successives.

Le dosage de l'uranium-IV en présence d'uranium-VI me paraît aussi précis que le procédé au fluorure; il a pour lui l'avantage d'éviter le travail dans des vases de platine.

G. PRÉCIPITATION EN CUPFERRONATE D'URANIUM-IV

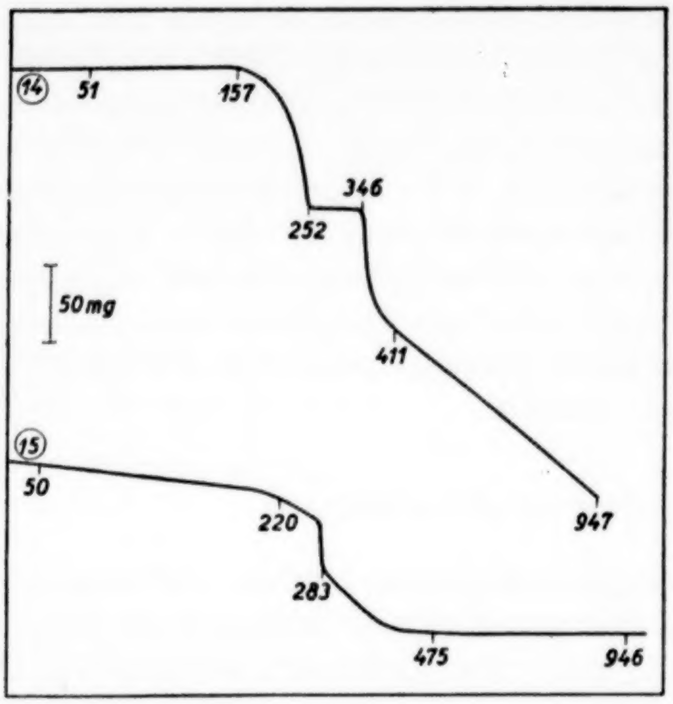
Cette excellente méthode permettant encore de doser l'uranium-IV dans l'uranium-VI avec une grande précision a été conduite conformément aux indications de HOLLADAY ET CUNNINGHAM[25]. La courbe tracée (Fig. 12) traduit l'instabilité du précipité qui explose à 92°; le résidu solide n'a pas une composition définie, quoique conservant un poids constant jusqu'à 219°. L'oxyde UO_3 se traduit par un palier à peu près horizontal allant de 609° à 744° et l'oxyde salin se manifeste de 800° à 946°. L'auteur recommande de chauffer dans un courant d'oxygène; cette précaution est superflue; on obtient de bons nombres en chauffant dans l'air libre, au four électrique maintenu, par exemple, à 880°. Notons que ce procédé de dosage est très rapide; le précipité jaune brun clair se filtre aussitôt fait et peut se laver en quelques minutes.

COMPLEXE INTERNE AVEC LA β-ISATOXIME

La méthode de précipitation suivie est due à HOVORKA, SYKORA ET VORISEK[26], toutefois, le mémoire en français ne précise pas la nature du liquide de lavage. L'oximate formé perd d'abord le liquide qui le mouille jusqu'à 68° (Fig. 13); il garde alors un poids à peu près constant jusqu'à 110°, mais il est délicat de peser ainsi le sel complexe anhydre. La destruction de la matière organique est lente jusqu'à 218°, devient rapide entre 281° et 343°; il est tout à fait surprenant de voir que l'on arrive à l'oxyde salin dès 408°; le palier correspondant se maintient bien horizontalement jusqu'à 945°.

I. PRÉCIPITATION PAR L'HYDROXY-8 QUINOLÉINE

Voici maintenant la méthode la plus précise pour effectuer le dosage de l'uranium hexavalent, et, en particulier, son dosage automatique en moins d'une heure. La technique adoptée est celle de HECHT ET DONAU[29] ou de CLAASEN ET VISSER[27]. On sait que ces auteurs arrivent à un précipité retenant une molécule d'oxine de cristallisation; l'enregistrement thermogravimétrique de ce précipité indique un fait nouveau (Fig. 14). Le complexe habituel de l'analyse $(C_9H_6ON)_2UO_2$. C_9H_6ON (ou la formule triple dans la notation de JOLIBOIS) reste stable jusqu'à 157°; il est si peu mouillable par l'eau qu'il est sec presque instantanément, surtout si l'on parfait le lavage avec l'éthanol et l'éther. Les températures comprises entre 110° et 140° indiquées jusqu'ici pour le séchage sont donc correctes. Si maintenant, l'on chauffe au-dessus de 157°, la molécule supplémentaire d'oxine sublime et, à 252°, commence un nouveau palier horizontal qui s'étend jusqu'à 346°, où se produit une brusque décomposition. Le corps apparu suivant ce palier a rigoureusement la formule $(C_9H_6ON)_2UO_2$ ou $(C_9H_6ON)_6U.2\,UO_3$ en notation moderne. La carbonisation complète est alors assez pénible; elle n'est pas achevée à 1000° et il ne faut pas songer à peser l'oxyde salin à cette température, car il aurait subi un commencement de décomposition; on perdrait d'ailleurs le bénéfice du facteur analytique favorable. De tous les oxinates que j'ai étudiés, celui d'uranium



Courbes de pyrolyse des dérivés de l'uranium: Fig. 14. Oxinate; Fig. 15. Quinaldinate

est le seul qui présente cette singularité et la présence de ce palier bien horizontal entre 252° et 346° doit permettre d'estimer l'uranium dans le mélange d'oxinates d'autres métaux.

J. PRÉCIPITATION AVEC L'ACIDE QUINALDINIQUE

La marche adoptée est celle de RÂY ET BOSE[28]. Le précipité formé dans ces conditions perd constamment du poids jusqu'à 475° (Fig. 15). A cette température commence et s'étend jusqu'à 946° le palier bien horizontal de l'oxyde salin. Le précipité n'a pas de composition constante; nulle part sur le graphique on ne voit apparaître une indication de corps anhydre; il est alors dommage de gâcher un corps aussi précieux que l'acide quinaldinique pour aboutir finalement à l'oxyde salin d'uranium; l'ammoniac produit le même effet dans des conditions plus économiques.

RÉSUMÉ

L'auteur étudie les méthodes gravimétriques de dosage de l'uranium sous ses valences 4 et 6, propose deux nouvelles formes de pesée à l'état des oxalate et oxinate anhydres; il dresse le tableau récapitulatif suivant pour les limites de températures déterminées avec la thermobalance de Chevenard et concernant les divers précipités:

Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température
Ammoniaque	UO_3	480–610°
Ammoniaque	U_3O_8	745–946°
Ammoniac	U_3O_8	675–946°
Pyridine	U_3O_8	745–946°
Benzoate d'ammonium	U_3O_8	691–946°
Hexaméthylènetétramine	U_3O_8	745–946°
Tannin	U_3O_8	570–878°
Eau oxygénée	U_3O_8	811–946°
Acide fluorhydrique	U_3O_8	811–946°
Sulfure d'ammonium	U_3O_8	850–946°
Phosphate disodique	$P_2O_{11}U_2$	673–946°
Acide oxalique	$(C_2O_4)_2U$	100–180°

Bibliographie p. 343/344.

Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température
Acide oxalique	U_3O_8	700–946°
Cupferron	U_3O_8	800–946°
β-Isatoxime	U_3O_8	408–946°
Hydroxy-8 quinoléine .	$(C_9H_6ON)_3HUO_2$	<157°
Hydroxy-8 quinoléine .	$(C_9H_6ON)_2UO_2$	252–346°
Acide quinaldinique . .	U_3O_8	610–946°

SUMMARY

A study has been made of the gravimetric methods for the determination of 4- and 6-valent uranium and two new forms of weighing are suggested, as oxalate and anhydrous oxinate. The following table summarizes the temperature limits, determined by means of the Chevenard thermobalance, for various precipitates:

Precipitating reagent	Form in which weighed	Temperature limits
Ammonium hydroxide .	UO_3	480–610°
Ammonium hydroxide .	U_3O_8	745–946°
Ammoniac (gas)	U_3O_8	675–946°
Pyridine	U_3O_8	745–946°
Ammonium benzoate .	U_3O_8	691–946°
Hexamethylenetetramine	U_3O_8	745–946°
Tannin	U_3O_8	570–878°
Hydrogen peroxide . .	U_3O_8	811–946°
Hydrofluoric acid . . .	U_3O_8	811–946°
Ammonium sulphate . .	U_3O_8	850–946°
Disodium phosphate . .	$U_2P_2O_{11}$	673–946°
Oxalic acid	$U(C_2O_4)_2$	100–180°
Oxalic acid	U_3O_8	700–946°
Cupferron	U_3O_8	800–946°
β-Isatoxime	U_3O_8	408–946°
8-Hydroxyquinoline . .	$HUO_2(C_9H_6ON)_3$	< 157°
8-Hydroxyquinoline . .	$UO_2(C_9H_6ON)_2$	252–346°
Quinaldinic acid	U_3O_8	610–946°

ZUSAMMENFASSUNG

Der Verfasser untersucht die gravimetrischen Bestimmungsweisen des vierwertigen und des sechswertigen Urans und schlägt zwei neue Methoden der Wägung, nämlich als Oxalat und als wasserfreies Oxinat, vor. Die mit der Thermowage von Chevenard bestimmten Temperaturgrenzen für die verschiedenen Niederschläge werden zusammengefasst (siehe Résumé).

BIBLIOGRAPHIE

[1] G. Alibegoff, *Ann.*, 233 (1886) 143.
[2] R. Schwarz, *Helv. Chim. Acta.*, 3 (1920) 330.
[3] P. Jolibois, *Compt. rend.*, 217 (1943) 426.

[4] J. A. Siemssen, *Chem. Ztg.*, 35 (1911) 742.

[5] C. A. Pierlé, *J. Ind. Eng. Chem.*, 12 (1920) 60.

[6] A. A. Blair, *Proc. Am. Phil. Soc.*, 52 (1913) 201.

[7] J. Lecomte et R. Freymann, *Bull. soc. chim. France*, 8 (1941) 622.

[8] F. Trombe, *Compt. rend.*, 215 (1942) 539.

[9] A. Rüdisüle, *Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente*, Bd. V, 1155, Bern 1918.

[10] E. F. Kern, *Chem. News.*, 84 (1901) 224, 236, 251, 260, 271, 283; *J. Am. Chem. Soc.*, 23 (1901) 685; *Z. anal. Chem.*, 44 (1905) 425.

[11] P. Lebeau, *Compt. rend.*, 174 (1922) 388.

[12] G. Tammann und W. Rosenthal, *Z. anorg. Chem.*, 156 (1926) 20.

[13] A. Fischer, *Z. anorg. Chem.*, 81 (1913) 202.

[14] E. A. Ostroumov, *Z. anal. Chem.*, 106 (1936) 244.

[15] F. M. Shemyakin, V. V. Adamovich, N. P. Pavlova, *Zavodskaya Lab.*, 5 (1936) 1129.

[16] P. Rây, *Z. anal. Chem.*, 86 (1931) 20.

[17] P. N. Das-Gupta, *J. Indian Chem. Soc.*, 6 (1929) 777; *Analyst*, 55 (1930) 154.

[18] A. Mazzucchelli, *Gazz. chim. ital.*, 37 (1907) 144; *Atti accad. nazl. Lincei*, 15 (1906) 494.

[19] M. Wunder, P. Wenger, *Z. anal. Chem.*, 53 (1914) 371.

[20] C. Duval, J. Lecomte, *Bull. soc. chim. France*, 14 (1947) 101, 106, 276.

[21] F. Giolitti, *Gazz. chim. ital.*, 34 (1904) 166.

[22] H. Rose, *Pogg. Ann.*, 116 (1862) 352.

[23] R. Coomans, *Ing. chim.*, 10 (1926) 213.

[24] G. Rossi, *Thèse*, Munich 1902.

[25] J. A. Holladay, T. R. Cunningham, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 6 (1929) 329.

[16] V. Hovorka, V. Sykora, J. Vorisek, *Ann. chim. anal.*, 29 (1947) 268; *Collection trav. chim. tchécoslov.*, 10 (1938) 83.

[27] A. Claassen, J. Visser, *Rec. trav. chim.*, 65 (1946) 211.

[28] P. Rây, M. K. Bose, *Z. anal. Chem.*, 95 (1933) 400.

[29] F. Hecht, J. Donau, *Anorganische Mikrogewichtsanalyse*, Springer, Wien 1940, p. 205.

Reçu le 19 octobre 1948

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XXV. DOSAGE DU CHROME*

par

MME THÉRÈSE DUPUIS ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B Sorbonne, Paris (France)

On a proposé de doser pondéralement le chrome

en trioxyde Cr_2O_3 (après précipitation sous forme d'hydroxyde par l'ammoniaque, à l'état de chromate d'ammonium, précipitation par l'aniline, l'hydroxylamine, la thiosemicarbazide, le cyanate de potassium, le nitrite de sodium, le mélange iodure-iodate),

en orthophosphate,

en chromates d'argent, mercureux, de plomb, de baryum,

en oxinate.

Nous avons adjoint à ces procédés, une variante de la précipitation en hydroxyde vert, basée sur le travail de TROMBE[1].

On trouvera l'interprétation de la courbe du chromate de baryum dans un article précédent[2].

Nous n'avons pu réussir à précipiter le chrome suivant le procédé indiqué par JILEK ET KOT'A[3], à l'aide d'acide sélénieux. En suivant les prescriptions du mémoire et en les faisant varier, notamment en ce qui touche la température, il nous a été impossible d'obtenir des résultats convenables. Il faut noter une faute grave de traduction dans l'analyse de ce mémoire, parue dans *Chemical Abstracts*[4].

Nous avons essayé, sans succès de remplacer le sélénite par un sulfite qui fait virer instantanément le chromate du jaune au vert. Même avec le sulfite d'ammonium employé en grand excès pour détruire le chromite formé, il est impossible d'obtenir des résultats quantitatifs.

Enfin, de tous les réactifs préconisés par HANUS ET LUKAS[5], nous n'avons pris en considération que la thiosemicarbazide qu'ils recommandent d'ailleurs eux-mêmes comme donnant le mode d'exécution le plus rapide.

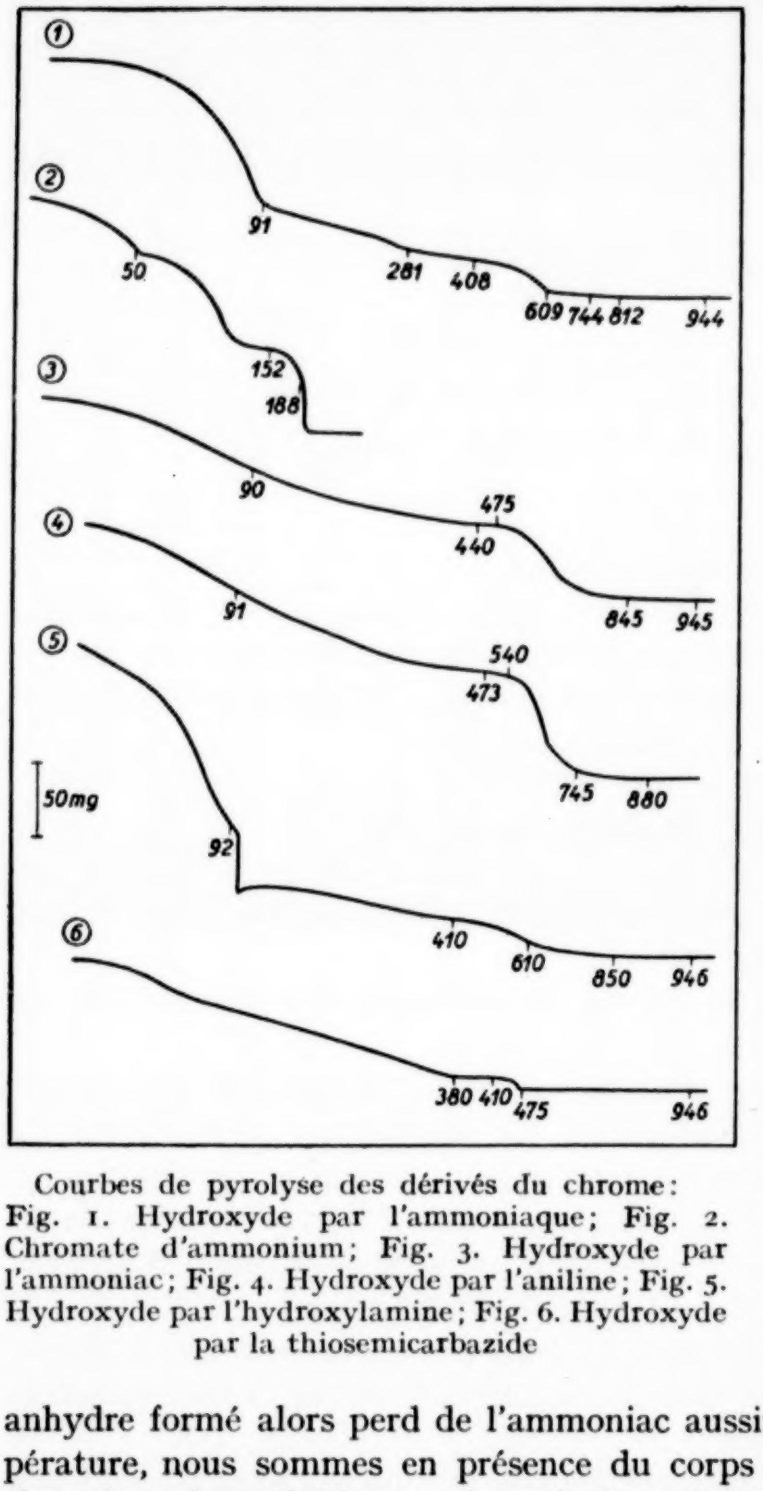
A. PESÉE EN TRIOXYDE

a. ***Précipitation par l'ammoniaque.*** Nous avons suivi le mode opératoire de TREADWELL[6], en évitant l'emploi d'un excès d'ammoniaque. La perte d'eau et de

---

* Pour XXIV, voir CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 335.

Bibliographie p. 352.



Courbes de pyrolyse des dérivés du chrome: Fig. 1. Hydroxyde par l'ammoniaque; Fig. 2. Chromate d'ammonium; Fig. 3. Hydroxyde par l'ammoniac; Fig. 4. Hydroxyde par l'aniline; Fig. 5. Hydroxyde par l'hydroxylamine; Fig. 6. Hydroxyde par la thiosemicarbazide

sels ammoniacaux retenus par le précipité, s'effectue jusqu'à 812° (Fig. 1); à 744°, le poids théorique en oxyde Cr_2O_3 est atteint à 1% par excès; à 91°, on observe un changement brusque de direction; la plus grande partie de l'eau d'imbibition est évacuée; le corps apparu correspond sensiblement à la formule $Cr_2O_3.6\,H_2O$. A 281°, une très légère inflexion traduit l'apparition du corps de formule théorique $Cr_2O_3.3\,H_2O$. Entre 400° et 450°, se voit une nouvelle inflexion à tangente horizontale, cette fois; le corps correspondant s'écrit $Cr_2O_3.2\,H_2O$, composition analogue à celle du vert GUIGNET. A 609°, on remarque un changement brusque de direction; le dernier tiers de l'eau combinée disparaît alors très lentement.

b. *Formation de chromate d'ammonium.* Suivant DOBROSERDOW[7], on peut neutraliser l'acide chromique libre par l'ammoniaque. Le chromate d'ammonium, par chauffage, abandonne l'oxyde vert Cr_2O_3. Ce chromate est extrêmement instable; l'enregistrement (Fig. 2) montre le départ rapide d'eau retenue jusqu'à 50°. Le sel anhydre formé alors perd de l'ammoniac aussitôt et jusqu'à 152°. A cette température, nous sommes en présence du corps $CrO_3.H_2O$, c'est-à-dire de l'acide chromique hypothétique qui perd alors de l'eau jusqu'à 188°. A cette température, a lieu brusquement la perte d'oxygène qui conduit au résidu Cr_2O_3. Il est difficile d'obtenir des nombres exacts, car il y a souvent entraînement de solide par-dessus les bords du creuset. Cette méthode de dosage, d'emploi restreint, ne semble pas se recommander. Remarquons que l'on a fourni, jusqu'ici 330° pour la température de décomposition de l'oxyde CrO_3; ce nombre nous semble exagéré.

c. *Précipitation par le gaz ammoniac.* En envoyant, à froid, un courant d'air

Bibliographie p. 352.

très lent, chargé de gaz ammoniac, suivant la méthode de TROMBE[1], dans la solution aqueuse d'alun de chrome non additionnée, au préalable, de sels ammoniacaux, l'hydroxyde chromique précipite progressivement à partir de p_H 5.5; on arrête quand le p_H atteint la valeur 11, filtre et lave aussitôt. La courbe de pyrolyse (Fig. 3) ne présente pas, par rapport à celle de la Fig. 1 des différences aussi marquées que dans le cas de l'alumine. Toutefois, la courbe tracée est plus intéressante que celle de la Fig. 1, à cause de l'inflexion à tangente horizontale qu'elle présente entre 440° et 475°, inflexion qui correspond rigoureusement à la formule $Cr(OH)_3$; à notre connaissance, cet hydroxyde n'avait jamais été aussi nettement caractérisé à l'état de pureté. Le palier est assez étendu pour que l'on puisse recommander la pesée ordinaire sous cette forme; en outre, comme la tangente d'inflexion est de tracé facile, on peut réaliser le dosage automatique du chrome par la méthode de TROMBE.

Au-dessus de 845°, commence le palier horizontal relatif à l'oxyde chromique.

d. *Précipitation par l'aniline.* Le mode opératoire étudié est celui de SCHÖLLER ET SCHRAUTH[8] et la courbe inscrite (Fig. 4) est tout à fait identique à la précédente, mais l'inflexion correspondant à l'hydroxyde chromique n'a plus de tangente horizontale, de sorte qu'il est assez difficile de préciser, entre 473° et 540°, le domaine exact de cet hydroxyde. Le palier horizontal de l'oxyde vert commence à 820°.

e. *Précipitation par l'hydroxylamine.* En suivant les indications de JANNASCH ET MAI[9], on aboutit à un précipité violet se lavant très bien, aussitôt après sa production. La courbe tracée (Fig. 5) montre la destruction du complexe, en particulier, la perte brutale d'azote à 100°. L'hydroxyde $Cr(OH)_3$ n'est pas marqué comme sur les deux courbes précédentes; par contre, vers 410°, on observe un ralentissement, une inflexion assez peu nette d'ailleurs, correspondant à la composition $Cr_2O_3.2\,H_2O$.

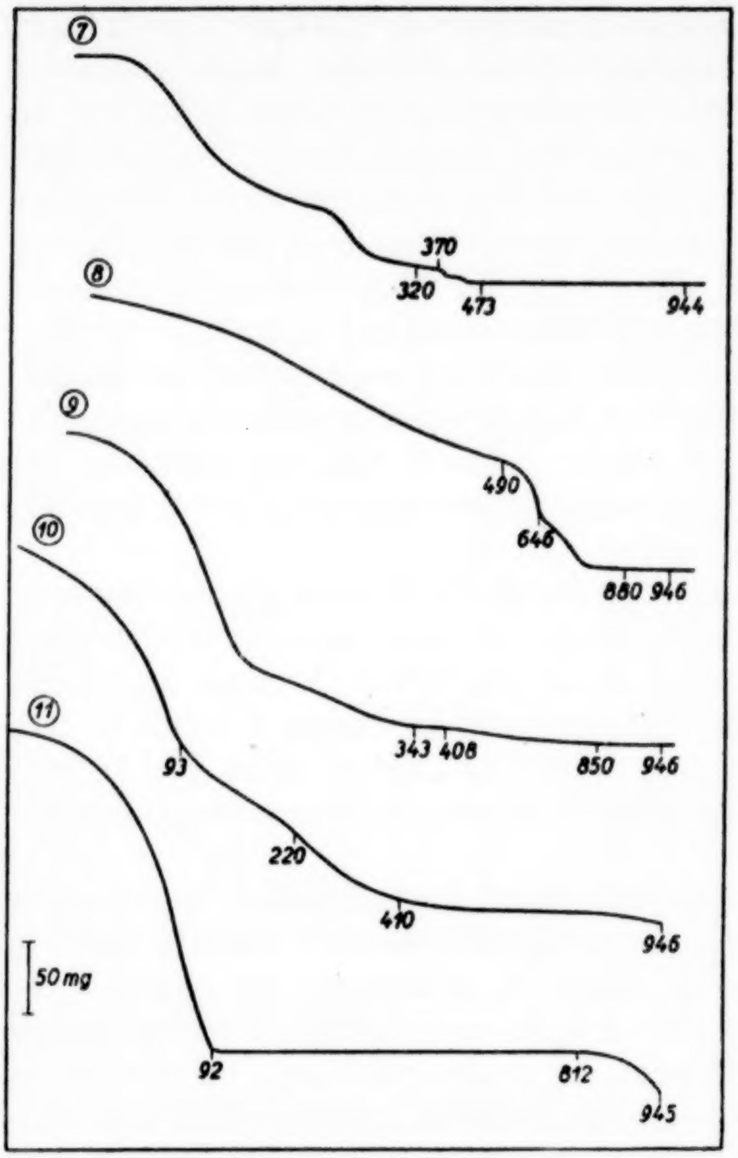
L'oxyde Cr_2O_3 n'apparaît pas avant 850°. Les résultats sont précis, en accord avec FRIEDHEIM ET HASENCLEVER[10].

f. *Précipitation par la thiosemicarbazide.* D'après HANUS ET LUKAS[5], la thiosemicarbazide est capable de réduire quantitativement les chromates et de précipiter l'hydroxyde de chrome trivalent. Ce précipité se rassemble et se lave aisément. Détruit par la chaleur, il conduit à une courbe (Fig. 6) décroissant jusqu'à 380°. Le palier horizontal qu'elle présente alors de 380° à 410° correspond à l'hydrate $Cr_2O_3.H_2O$, signalé déjà comme ayant été obtenu sous haute pression. La méthode à la thiosemicarbazide permet d'obtenir l'oxyde chromique à la température relativement basse de 475°; à partir de là, on trouve un palier bien horizontal s'étendant jusqu'à 946°.

g. *Précipitation par le cyanate de potassium* — Cette excellente méthode due à RIPAN[11] donne un hydroxyde granulaire facile à filtrer. La courbe de pyrolyse (Fig. 7) qui lui correspond montre aussi, entre 320° et 370°, un palier horizontal s'accordant avec la composition $Cr_2O_3.H_2O$. Celui-ci abandonne rapidement la molécule d'eau qu'il retient et, à partir de 473°, l'oxyde vert Cr_2O_3 est obtenu. La méthode est identique à la précédente du point de vue précision, mais le réactif est plus commun.

h. *Précipitation par le nitrite d'ammonium.* Suivant le mémoire de Schirm[12] (voir aussi Treadwell[6]), le nitrite d'ammonium ou le mélange $NO_2Na + ClNH_4$ précipite bien l'hydroxyde chromique dont la pyrolyse est représentée, dans ce cas, sur la Fig. 8. La courbe est constamment décroissante jusqu'à 880°, température où apparaît le trioxyde. Cette courbe présente aussi un point d'inflexion vers 490° et un point de rebroussement à 646° qui correspondent à des compositions compliquées, la première, par exemple, à $Cr_2O_3 . 1.7 H_2O$.

i. *Précipitation par l'iodure-iodate de potassium.* En suivant les prescriptions de Stock et Massaciu[13], on arrive à un précipité d'hydroxyde filtrant bien, donnant par chauffage la courbe de la Fig. 9, qui accuse seulement à 850°, un poids constant relatif au trioxyde. L'autre petit palier, assez peu net d'ailleurs, figuré entre 343° et 408°, ne s'accorde pas avec un résultat simple, quoique très voisin de $Cr_2O_3 . 2 H_2O$.



Courbes de pyrolyse des dérivés du chrome:
Fig. 7. Hydroxyde par le cyanate; Fig. 8. Hydroxyde par le nitrite; Fig. 9. Hydroxyde par l'iodure-iodate; Fig. 10. Phosphate chromique; Fig. 11. Chromate d'argent

B. PHOSPHATE CHROMIQUE

D'après Carnot[14], le phosphate chromique présente un hexahydrate à 100°. En fait, la courbe de chauffage (Fig. 10) est d'accord, mais l'hydrate supposé ne montre aucune singularité sur la courbe qui est décroissante jusqu'à 946°. Après quoi, on réalise le palier du phosphate anhydre. Il faut donc chauffer assez haut pour obtenir un poids constant; de plus, le précipité est long à s'agglomérer et il adhère aux vases.

Bibliographie p. 352.

C. CHROMATE D'ARGENT

Le chromate d'argent précipité suivant GOOCH ET WEED[15] est stable de 92° à 812°, températures entre lesquelles il présente un palier rigoureusement horizontal (Fig. 11). On ne voit donc pas la nécessité de sécher à 135°, comme l'indiquent les auteurs.

Au titre purement inorganique, indiquons que de 812° à 945°, le chromate d'argent perd rigoureusement une molécule d'oxygène par molécule, abandonnant un mélange d'argent et de chromite d'argent, réaction que nous croyons nouvelle et qui peut se formuler ainsi

$$2\,CrO_4Ag_2 \rightarrow 2\,O_2 + 2\,Ag + Cr_2O_4Ag_2.$$

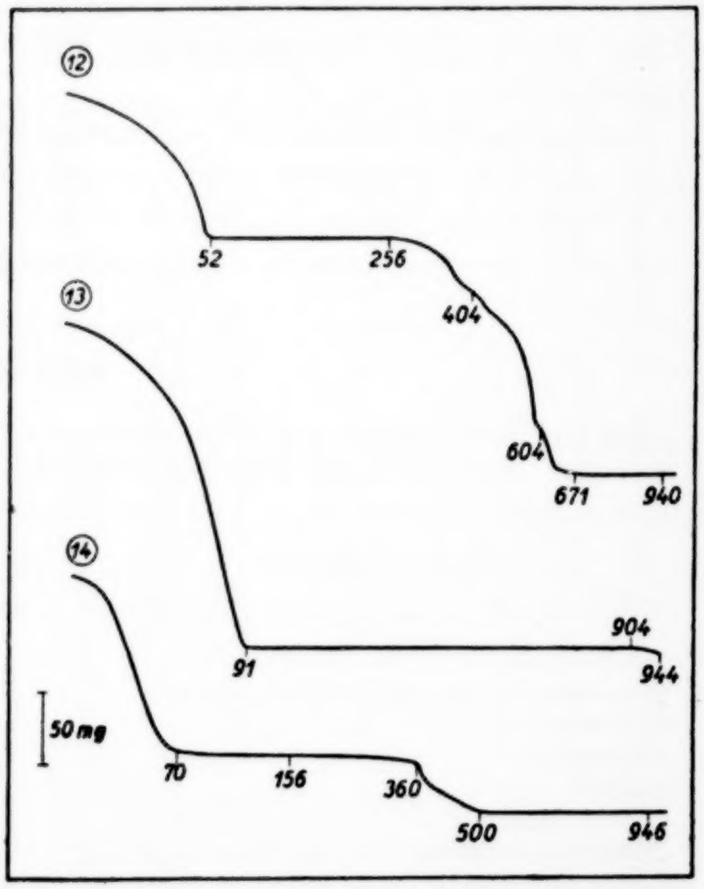
D. CHROMATE MERCUREUX

Cette méthode, recommandée à juste titre par TREADWELL, est due à FICHTER ET ÖSTERHELD[18]; elle est restreinte, naturellement, comme la précédente, à l'emploi de liqueurs ne contenant pas d'autres anions que les chromates et les nitrates. Ces auteurs préconisent de détruire le chromate mercureux et de peser en oxyde Cr_2O_3. Nous avons pensé qu'il était inutile d'employer cette méthode si l'on ne profitait pas de l'avantage du poids atomique élevé du mercure. En fait, la courbe tracée (Fig. 12) nous fait apparaître que le chromate mercureux, après séchage jusqu'à 52°, reste parfaitement stable jusqu'à 256°. Nous proposons donc de peser sous forme de chromate mercureux anhydre formé entre ces deux températures et l'on a:

poids de chrome =
poids du précipité × 0.100;

d'où l'intérêt du procédé en microgravimétrie.

A partir de 671°, on peut peser en oxyde Cr_2O_3. Le passage du chromate mercureux en oxyde montre deux points singuliers, l'un à 404°, l'autre à 604°, qui ne paraissent pas s'accorder avec une interprétation simple.



Courbes de pyrolyse des dérivés du chrome: Fig. 12. Chromate mercureux; Fig. 13. Chromate de plomb; Fig. 14. Oxinate

Bibliographie p. 352.

E. CHROMATE DE BARYUM

Voir, article BARYUM[2].

F. CHROMATE DE PLOMB

Le précipité de formule CrO_4Pb est préparé suivant les indications de GIBBS[16] qui recommande de faire le séchage à 100°, tandis que SARUDI[17] indique de sécher à 110°. La courbe que nous avons tracée (Fig. 13) montre que le chromate de plomb anhydre est stable de 91° à 904°. A partir de cette température, il perd de l'oxygène, mais, auparavant, et depuis 673°, il a gagné du poids très faiblement (1 mg sur 400 mg). C'est un fait que nous avons souvent constaté: chaque fois qu'un corps doit perdre de l'oxygène, il commence par en emprunter à l'atmosphère, sans doute pour donner un perdérivé instable, susceptible d'induire la réaction de destruction.

G. OXINATE

Le précipité de formule $(C_9H_6ON)_3Cr$, préparé conformément aux données d'AUSTIN[19], peut être pesé, comme l'indique la courbe de la Fig. 14, après séchage entre 70° et 150°; les températures 105–110° indiquées par l'auteur sont donc convenables.

La destruction de l'oxinate est lente de 156° à 360°; elle s'accélère brusquement pour s'achever nettement à 500°; au-dessus, on a le palier de l'oxyde Cr_2O_3.

L'oxinate de chrome, à cause de la présence de ces deux paliers parallèles bien marqués, convient pour le dosage automatique du métal.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié avec la thermobalance de CHEVENARD, les précipités servant à doser le chrome, ce qui les a conduits aux limites suivantes pour la température:

Corps précipitant	Forme de pesée	Limites de température
Ammoniaque (d'un sel chromique)	Cr_2O_3	$> 812°$
Ammoniaque (de l'acide chromique)	Cr_2O_3	$> 188°$
Ammoniac	$Cr(OH)_3$	440–475°
Ammoniac	Cr_2O_3	$> 845°$
Aniline	Cr_2O_3	$> 830°$
Hydroxylamine	Cr_2O_3	$> 850°$
Thiosemicarbazide	$Cr_2O_3.H_2O$	380–410°
Thiosemicarbazide	Cr_2O_3	$> 475°$
Cyanate de potassium	$Cr_2O_3.H_2O$	320–370°
Cyanate de potassium	Cr_2O_3	$> 473°$
Nitrite d'ammonium	Cr_2O_3	$> 880°$
Iodure-iodate de potassium	Cr_2O_3	$> 850°$
Phosphate disodique	PO_4Cr	$> 946°$

Bibliographie p. 352.

Corps précipitant	Forme de pesée	Limites de température
Nitrate d'argent	CrO_4Ag_2	92–812°
Nitrate mercureux	CrO_4Hg_2	52–256°
Nitrate mercureux	Cr_2O_3	$> 671°$
Nitrate de baryum	CrO_4Ba	$< 60°$
Nitrate de plomb	CrO_4Pb	91–904°
Hydroxy-8-quinoléine	$(C_9H_6ON)_3Cr$	70–156°
Hydroxy-8-quinoléine	Cr_2O_3	$> 500°$

Ils ont montré que, par la méthode de TROMBE, on peut obtenir l'hydroxyde $Cr_2O_3.3\,H_2O$ pur, tandis que par l'emploi de thiosemicarbazide ou de cyanate de potassium, ils ont préparé l'hydrate $Cr_2O_3.H_2O$ qui perd son eau dès 475°. Le chromate mercureux peut se peser à l'état anhydre, ce qui fournit, en l'absence de chlorures, une nouvelle méthode intéressante pour le dosage du chrome, ce métal n'entrant que pour 10% dans la composition du chromate mercureux. Enfin, ils ont indiqué la formation de chromite au cours de la thermolyse du chromate d'argent.

SUMMARY

By means of the CHEVENARD thermobalance, the precipitates used for the determination of chromium have been investigated and the following limits of temperature established:

Precipitating reagent	Form in which weighed	Temperature limits
Ammonium hydroxide (to a chromic salt)	Cr_2O_3	$> 812°$
Ammonium hydroxide (to chromic acid)	Cr_2O_3	$> 188°$
Ammoniac (gas)	$Cr(OH)_3$	440–475°
Ammoniac (gas)	Cr_2O_3	$> 845°$
Aniline	Cr_2O_3	$> 830°$
Hydroxylamine	Cr_2O_3	$> 850°$
Thiosemicarbazide	$Cr_2O_3.H_2O$	380–410°
Thiosemicarbazide	Cr_2O_3	$> 475°$
Potassium cyanate	$Cr_2O_3.H_2O$	320–370°
Potassium cyanate	Cr_2O_3	$> 473°$
Ammonium nitrite	Cr_2O_3	$> 880°$
Potassium iodo-iodate	Cr_2O_3	$> 850°$
Disodium phosphate	$CrPO_4$	$> 946°$
Silver nitrate	Ag_2CrO_4	92–812°
Mercurous nitrate	Hg_2CrO_4	82–256°
Mercurous nitrate	Cr_2O_3	$> 671°$
Barium nitrate	$BaCrO_4$	$< 60°$
Lead nitrate	$PbCrO_4$	91–904°
8-Hydroxyquinoline	$Cr(C_9H_6ON)_3$	70–156°
8-Hydroxyquinoline	Cr_2O_3	$> 500°$

It is shown that, by TROMBE's method, it is possible to obtain the hydroxide entirely in the form $Cr_2O_3.3\,H_2O$, whilst by using thiosemicarbazide or potassium cyanate, the hydrate $Cr_2O_3.H_2O$, which loses its water at 475°, has been prepared. Mercurous chromate can be weighed in the anhydrous form, and, in the absence of chlorides, this gives a new interesting method for the determination of chromium, which is present in the mercurous chromate to the extent of only 10%. Finally, it has been shown that chromite is formed during the pyrolysis of silver chromate.

Bibliographie p. 352.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser untersuchten mit Hilfe der Thermowage von **Chevenard** die zur Bestimmung des Chroms gebräuchlichen Niederschläge und gelangten so zu den Temperaturgrenzen für diese Niederschläge (siehe Résumé).

Es wurde gezeigt, dass man nach der **Trombe**'schen Methode das Hydroxyd der Zusammensetzung $Cr_2O_3.3\,H_2O$ rein erhalten kann, während mit Thiosemicarbazid oder mit Kaliumcyanat das Hydrat $Cr_2O_3.H_2O$ erhalten wurde, das bei 475° Wasser verliert. Mercurochromat kann in wasserfreiem Zustand gewogen werden; dies ermöglicht in Abwesenheit von Chloriden eine neue interessante Methode zur Bestimmung des Chroms, da dieses Metall nur 10% der Zusammensetzung des Mercurochromats ausmacht.

Schliesslich wird auf die Bildung von Chromit während der Thermolyse des Silberchromats hingewiesen.

BIBLIOGRAPHIE

[1] F. Trombe, *Compt. rend.*, 215 (1942) 539; *ibid.*, 216 (1943) 888; *ibid.*, 225 (1947) 1156.
[2] S. Peltier et C. Duval, *Anal. Chim. Acta.*, 1 (1947) 362.
[3] A. Jilek et J. Kot'a, *Chem. Listy*, 32 (1938) 30.
[4] *C. A.*, 32 (1938) 5327.
[5] T. Hanus et T. Lukas, *Original communications 8th international Congress applied chemistry*, 1 (1912) 209; *C. A.*, 6 (1912) 3249.
[6] F. P. Treadwell, *Manuel de chimie analytique*, Tome 2, p. 100 (Traduction française).
[7] D. Dobroserdow, *J. Russ. Phys. Chem. Ges.*, 35 (1903) 408.
[8] W. Schöller et W. Schrauth, *Chem. Ztg.*, 33 (1909) 1237.
[9] P. Jannasch et J. Mai, *Ber.*, 26 (1893) 1786.
[10] C. Friedheim et P. Hasenclever, *Z. anal. Chem.*, 44 (1905) 614.
[11] R. Ripan, *Bul. soc. stiinte Cluj*, 4 (1928) 28; *C.A.*, 22 (1928) 3104.
[12] E. Schirm, *Chem. Ztg.*, 33 (1909) 1237.
[13] A. Stock et C. Massaciu, *Ber.*, 34 (1901) 467.
[14] A. Carnot, *Bull. soc. chim. France*, 37 (1882) 482.
[15] F. A. Gooch et L. H. Weed, *Z. anorg. Chem.*, 59 (1908) 94.
[16] W. Gibbs, *Z. anal. Chem.*, 12 (1873) 309.
[17] I. Sarudi, *Oesterr. Chem. Ztg.*, 43 (1940) 200.
[18] F. Fichter et G. Österheld, *Z. anorg. Chem.*, 76 (1912) 347.
[19] E. T. Austin, *Analyst*, 63 (1938) 710.

Reçu le 19 octobre 1948

DETERMINATION OF SMALL QUANTITIES OF OXYGEN

by

H. W. DEINUM AND J. W. DAM
Central Laboratory of the Netherlands State Mines, Geleen (Netherlands)

UHRICH, ROBERTS, AND LEVIN[1] surveyed various methods for determining small quantities of oxygen. They conclude that the method of MAC HATTIE AND MACONACHIE[2] is preferable. The method of DELASSUS[3] can only be used for oxygen in incombustible gases.

In the method of MAC HATTIE AND MACONACHIE the oxygen reacts with copper wetted with an ammoniacal solution of ammonium chloride. The dissolved copper is determined colorimetrically. However, they failed to find the theoretical relation existing between the quantities of absorbed oxygen and of dissolved copper, *i.e.*, 10.45 mg of Cu for 1 ml of oxygen which in theory is 11.36 mg Cu for 1 ml of oxygen.

By modifying the shape of the reaction cell and bringing the solution after absorption again in contact with an excess of metallic copper UHRICH, ROBERTS AND LEVIN succeeded in converting all the copper into cuprous oxide, thus reaching the theoretical value.

Furthermore they replaced the colorimetric determination by an electroanalytical one, afterwards by a iodometric determination of copper which increased speed and accuracy. They stated that mercaptans, hydrogensulphide and sulphurdioxyde interfere with the determination. By consecutive treatments with $AgNO_3$ and solid KOH these contaminations can be removed. Their publication does not bring out clearly if acetylene has an adverse influence.

We constructed the apparatus of UHRICH, ROBERTS, AND LEVIN and obtained good results. We found, however, that the number of stop cocks could be reduced and the assembly simplified. The way how to supply the gas, however, did not give satisfaction. For small contents UHRICH, ROBERTS, AND LEVIN used an evacuated flask of about 20 l filled with gas to a pressure of about 1000 mm. The overpressure causes the gas to flow into the apparatus and so only one fourth of the sample can be analysed.

This method has several disadvantages:

1. 20 l of gas at a pressure of 1000 mm are required for the determination of small contents;
2. the gas must be compressed to a considerable overpressure;
3. evacuating part of the apparatus entails the risk of air entering through

leakages. The evacuating makes it difficult to use rubber tube for connecting the sample flask. All joints must be fused together which makes the apparatus very liable to breakage.

These difficulties were surmounted by using the current types of sample flasks from which the gas is displaced into the apparatus by means of oxygenfree nitrogen. This modification enabled to reduce the sample to 1 l of normal pressure and the lowest contents of oxygen could be determined. A slight over-pressure prevailing continuously through the whole apparatus, the sample flasks could be connected by means of good rubber tube.

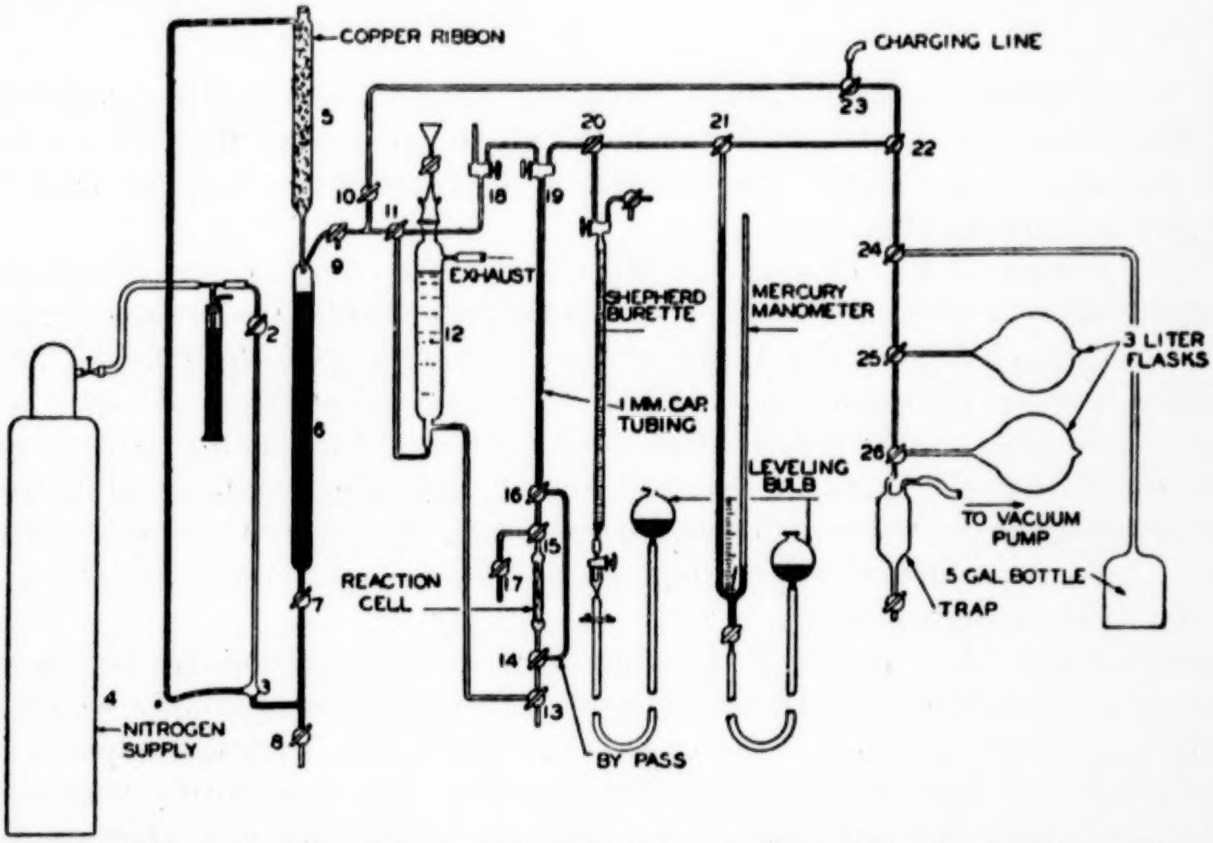

COPPER RIBBON
CHARGING LINE
5
23
20
21
22
10
11
18
19
9
EXHAUST
24
SHEPHERD BURETTE
MERCURY MANOMETER
2
12
25
3 LITER FLASKS
1 MM. CAP. TUBING
6
26
LEVELING BULB
16
15
TO VACUUM PUMP
REACTION CELL
17
7
5 GAL. BOTTLE
TRAP
14
4
3
13
NITROGEN SUPPLY
8
BY PASS

Fig. 1. Apparatus for determining small quantities of oxygen in gases by the method of Uhrich, Roberts, and Levin. Dimensions see their publications[1]

APPARATUS

Our apparatus consists of 3 main parts, *i.e.*, the lift pump, the reaction cell and the sample flasks.

The lift pump and reaction cell were made in accordance with the design and dimensions of Uhrich, Roberts, and Levin. Between the regulator B and the lift pump we placed a flow meter. The lines between reaction cell and sample flask, however, were greatly simplified. Behind the exhaust after stop cock 15 a flowmeter was inserted. According as the content of oxygen to be expected we used different sample flasks. For contents smaller than 0.1% a 1000 ml flask, for 0.1 to 0.5% a 500 ml one and for contents larger than 0.5% a gas burette of 100 ml.

References p. 359.

The sample flasks were attached to the apparatus by means of rubber tube. The flasks are fitted with cocks which enable all lines to be flushed with oxygen-free nitrogen. This method has the advantage that small samples can be used which can be taken and handled conveniently. The application of rubber tube has greatly decreased the fragility of the apparatus. As a slight overpressure prevails continuously through the whole apparatus no trouble on account of air leaking in was experienced. Displacement of the sample by oxygen-free nitrogen goes smoothly and gives no inconvenient loss of time.

REAGENTS

The reagents are the same as used by UHRICH, ROBERTS, AND LEVIN, *i.e.*, an ammoniacal solution of ammoniumchloride prepared from equal parts of saturated ammoniumchloride solution and 25% ammonia solution, copper wire or ribbon, potassiumiodide, glacial acetic acid, 1% starch solution, 0.025 n thiosulphate and commercial nitrogen. Some difficulties were experienced with the copper charge. Copper chips 0.5 mm thick for the lift pump (Fig. 2 E) and copper ribbon 1 mm wide and 0.1 mm thick for the reaction cell gave satisfaction. Before use both kinds are treated in a gas flame for a while. The reaction cell must be charged so that a good contact between gas and copper is ensured and the glassflow is not too much obstructed.

PROCEDURE

The container E is filled with the copper chips and the reaction cell with the copper ribbon. The containers F and G are filled with the ammoniacal solution of ammoniumchloride. Then a current of nitrogen is blown through and the rate adjusted at 10 l/h by means of needle valve of the cylinder and cock 1. The nitrogen escapes through G. By opening cock 3 the lift pump is started, about equal quantities of nitrogen and liquid must rise through D. The nitrogen is stripped from oxygen in E and after the liquid has dissolved cuprous copper in F, especially in D. Now all parts of the apparatus are flushed carefully with oxygen-free nitrogen. During this operation some nitrogen must bubble up through G. The height of the liquid column in G regulates the over-pressure in the apparatus and therefore should not become too small.

Then the copper in H must be freed from all oxide. To this purpose liquid from G enters H until the copper is just immersed, taking care that no liquid enters the by-pass of the reaction cell. After passing the nitrogen through the reaction cell for some time the liquid is drained while no air must enter the apparatus through cock 15. Washing the copper in H is repeated until no more copper is dissolved. If once the reaction cell has been filled and freed from oxyde it is ready for a great number of determinations. When frequently used the liquid in the lift pump also lasts for about one month. Now the lower sphere of the reaction cell is filled for about one third with liquid. Meanwhile the sample flask has been connected and the air is displaced from the lines by oxygen-free nitrogen. Still some nitrogen must escape through G. Now about five times the volume to be analysed (controlled by gas rate and time) must pass through the reaction cell.

The rate at which the sample may pass through the reaction cell depends on the reactivity and on how the cell is charged. So this rate has to be determined by analysing known gas mixtures.

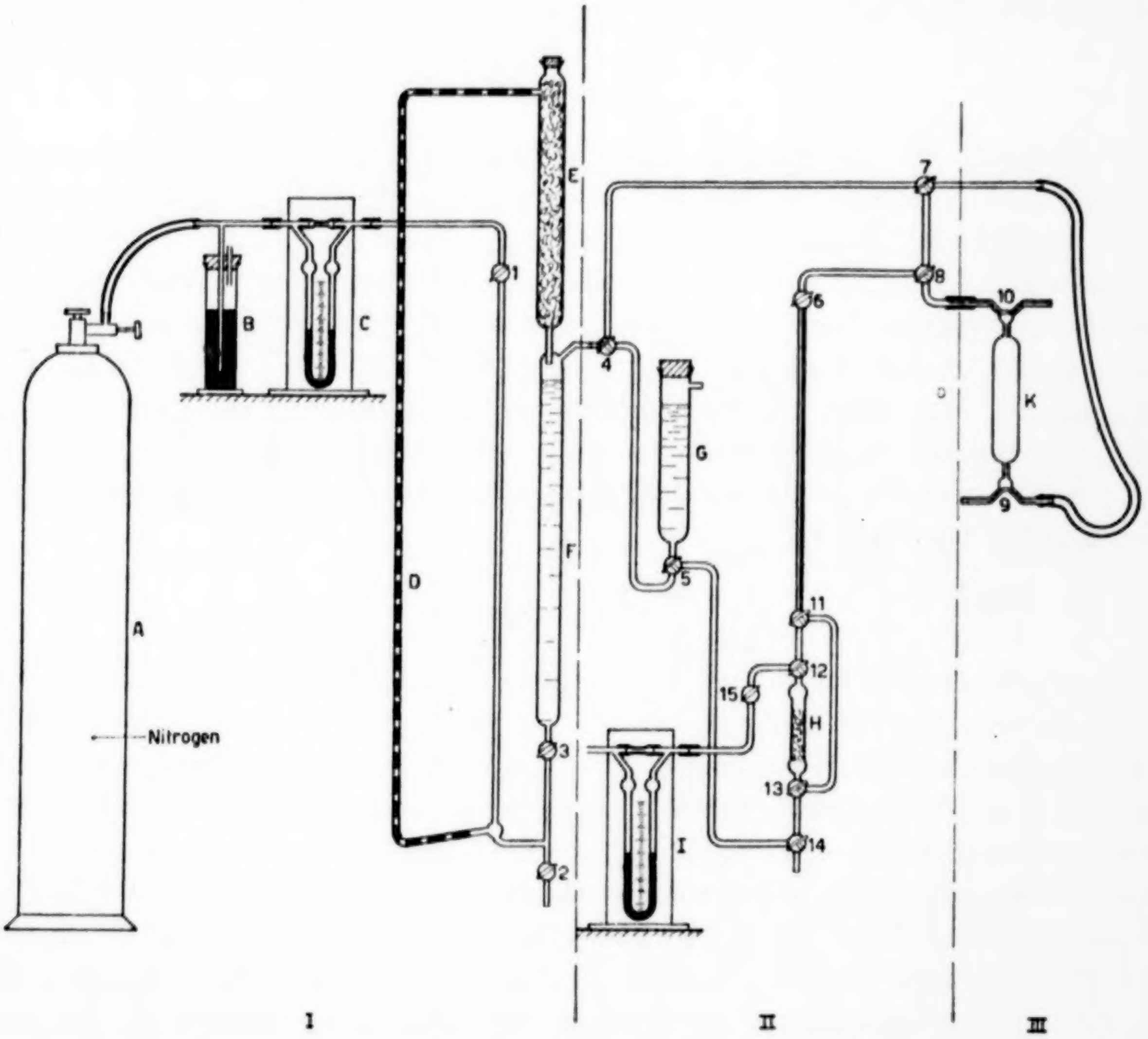


Fig. 2. Modified apparatus. Sample flask of 500 ml is connected with the apparatus.

Then another quantity of liquid from G is passed on to the reaction cell until the copper is entirely covered and nitrogen is passed for 5 minutes. Cock 15 is closed and the contents of the reaction cell transferred through cock 14 to a 300 ml flask. Another run of liquid from G is passed through the reaction cell until the copper is covered and then nitrogen passes for 5 minutes. The liquid is removed and collected separately.

The runs are repeated until no more copper is dissolved (no blue colouring when the ammoniacal solution is shaken in the air). The liquids obtained are joined, the excess of ammonia is removed by boiling. After cooling the solution is acidulated with acetic acid, boiled again and after cooling and adding 3 g of KI titrated with sodium thiosulphate from a microburette and starch as indicator.

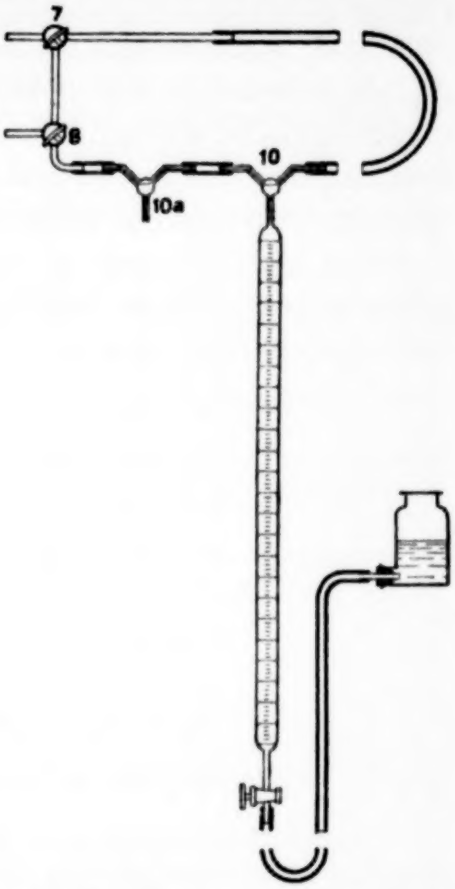


Fig. 3. Connecting a gas burette with the apparatus

The percentage of oxygen is calculated

$$\frac{v \times t \times 5.6}{V} \times 100$$

where

v = ml of thio
t = titer of thio
V = volume of gas at 0° C and 760 mm.

REMOVAL OF CONTAMINATIONS

UHRICH, ROBERTS, AND LEVIN state that H_2S, mercaptans and SO_2 can be removed by consecutive treatments with silvernitrate solution and KOH pellets. It appeared that also acetylene interferes with the reaction by forming copper carbide. Acetylene can be removed by treatment with silvernitrate solution which can be done as follows (see Fig. 5). The sample is in flask K_1. In flask K_2 is 300 ml of 20% silvernitrate solution. Flask K_2 is evacuated and filled with oxygen-free nitrogen through the lines 7, 9 and 9a

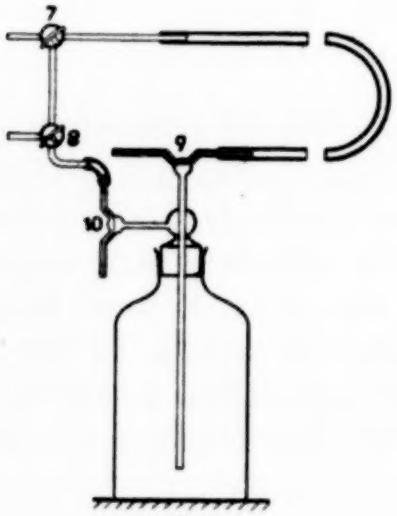


Fig. 4. Connecting a 1000 ml sample flask with the apparatus

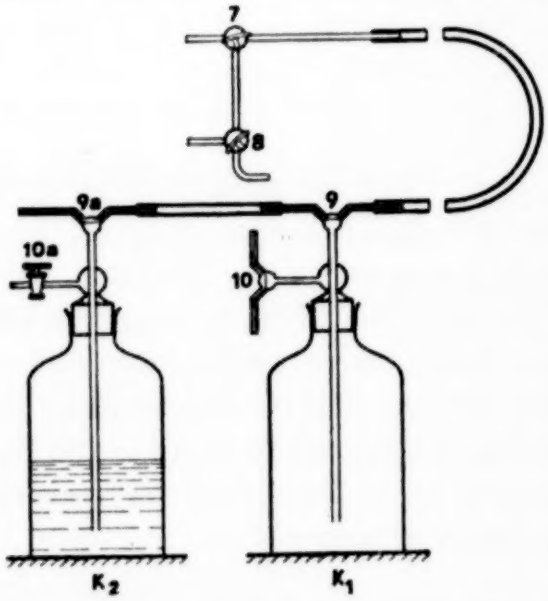


Fig. 5. Assembly for removal of acetylene from gas mixtures to be analysed

(which before have been flushed with oxygen-free nitrogen). Then nitrogen passes through the silvernitrate solution for about ten minutes. By closing cock 10 a flask K_2 is brought under a slight over-pressure by which about 50 ml of silvernitrate solution is transferred from flask K_2 into sample flask K_1. Then K_1 is closed and the silvernitrate in the line 9–9a is removed by pressure of nitrogen from K_2. K_2 is removed and K_1 is shaken while nitrogen enters from time to time through 9 to prevent under-pressure in K_1.

When all acetylene is absorbed the sample is treated in the way described while nitrogen keeps bubbling through the silver nitrate solution. The following table gives some results:

Mixture	% O_2 added	% O_2 found	Contents of sample flask
$N_2 + O_2$	0.093 0.015	0.094 0.015	1 000 ml
$H_2 + O_2 + C_2H_2$	0.048 0.019 0.095 0.008	0.047 0.020 0.097 0.006	1 000 ml
$N_2 + O_2$	0.630 0.540	0.628 0.536	500 ml
	1.79 3.55	1.81 3.55	100 ml

For more than six months this apparatus has operated successfully for the analysis of highly different samples. The stop cocks are lubricated with common stop cock grease and not as Uhrich, Roberts, and Levin claim with petrolatum, which though doing better, was not available. No difficulties were experienced however. Deposits of ammonium carbonate did not occur. It must be possible to apply this method for determining gases dissolved in liquids. To this purpose the sample is transferred to a sample flask as indicated in Fig. 4 and the oxygen is displaced by a current of oxygen-free nitrogen. This principle has not been put to practice however.

Acknowledgement

The authors are indebted to Mr. P. Tommassen for assistance in the experimental work.

References p. 359.

SUMMARY

Small quantities of oxygen react in the presence of an ammoniacal solution of ammoniumchloride with metallic copper. The dissolved copper is determined iodometrically.

The apparatus of UHRICH, ROBERTS, AND LEVIN was simplified.

Sulphurdioxyde, hydrogensulphide and mercaptans and acetylene interfere and have to be eliminated.

A method was developed for determining small quantities of oxygen in gaseous mixtures with high acetylene contents. By this method quantities as small as 0.001 % oxygen in mixtures containing acetylene can be determined.

RÉSUMÉ

De petites quantités d'oxygène réagissent avec le cuivre métallique, en présence d'une solution ammoniacale de chlorure d'ammonium.

Le cuivre dissous est dosé iodométriquement. L'appareil d'UHRICH, ROBERTS ET LEVIN a été simplifié. L'anhydride sulfureux, l'hydrogène sulfuré, les mercaptans et l'acétylène doivent être éliminés.

Une méthode a été préconisée pour la détermination de petites quantités d'oxygène en présence de grandes quantités d'acétylène. Par cette méthode il est possible de doser moins de 0.001 % d'oxygène en présence d'acétylène.

ZUSAMMENFASSUNG

Kleine Mengen Sauerstoff reagieren in der Anwesenheit einer ammoniakalischen Lösung von Ammoniumchlorid mit metallischem Kupfer.

Das gelöste Kupfer wird jodometrisch bestimmt. Der Apparat von UHRICH, ROBERTS UND LEVIN wurde vereinfacht. Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Mercaptane und Azetylen stören und sollen entfernt werden.

Eine Methode wurde entwickelt für die Bestimmung kleiner Mengen Sauerstoff in Mischungen mit hohem Azetylengehalt. Diese Methode ermöglicht die Bestimmung von 0.001 % Sauerstoff in azetylenhaltigen Mischungen.

REFERENCES

[1] K. UHRIG, F. M. ROBERTS, AND H. LEVIN, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17 (1945) 31.

[2] I. J. W. MAC HATTIE AND J. E. MACONACHIE, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 9 (1937) 364.

[3] M. DELASSUS, *Chimie Analytique*, 29 (1947) 151.

Received July 7th, 1948

DETERMINATION OF LOW DEGREES OF HARDNESS IN WATER USING A SOAP SOLUTION ACCORDING TO CLARK. II

by

C. JANSSEN AND D. SPRUIT

Chemical Laboratory of the N. V. tot Keuring van Electrotechnische Materialen, Arnhem (Netherlands)

I. INTRODUCTION

Some research on the determination of the hardness of water was recorded in a former communication[1]. The soap solution then used was made of pure sodium oleate. In this communication some results will be given of our investigations using another soap solution made from sodium stearate.

In choosing this kind of soap we considered the following:

1. Stearic acid is a saturated acid in contrast with the unsaturated oleic acid. Therefore, no trouble is to be expected from oxidation of the soap solution by oxygen in the air, the soap solution may be kept in any glass jar.

2. It is easier to purify the stearate soap.

3. The alkaline stearate soap is less soluble in water than is the alkaline oleate soap. So it may be expected that the calcium and magnesium stearates will be much more insoluble than the oleates. This might result in two advantages concerning the determination of the hardness:

a. The minimum hardness which may be determined, might be much smaller than that using the oleate soap. The magnesium oleate is precipitated only at degrees of hardness over 3.2 ppm (0.18° DH), the calcium at over 1.4 ppm (0.08° DH); this precipitation did not occur at a constant composition of the earth alkaline soap, thus causing quite easily an accidental error of about 30% of the hardness.

b. The difference between the behaviour of the calcium and magnesium stearate soaps might be smaller than between the calcium and magnesium oleate soaps, which might limit the variations in results according to a varying calcium magnesium ratio, thus simplifying the determination.

Yet there are also to be expected some disadvantages, *viz.*:

1. The foaming power will be much lower.

References p. 369.

2. The p_H value corresponding to a moderate foaming power is very high (about 10)[2], which is caused by the weak acidity of the stearic acid and considerable hydrolysis by relatively high p_H values. This makes the determination difficult to carry out.

II. INVESTIGATION

A. Preparation of a soap solution of sodium stearate

The stearic acid used in preparing the soap solution contained about 6% palmitic acid. Apart from this it was very pure. A 70% alcoholic soap solution was made which seemed to be about saturated. The strength of the solution was 0.0061 n, the p_H about 11–12. The p_H is allowed to be as high as this, because the p_H of the water sample turned out to have to be about 9.5, *i.e.*, about 1 higher than using an oleate soap solution[1].

B. Measuring the turbidity with the nephelometer

It was quite difficult to obtain good results when titrating a water sample with a stearate soap solution. The difficulty is of the very same nature as we have met in the case of precipitating magnesium oleate[1].

When adding soap solution to the water sample a permanent turbidity by precipitating the earth alkaline soap will occur. This will stop as soon as all earth alkaline ions have been precipitated. After that, the turbidity will not increase by adding yet more soap solution to the water sample.

However, in reality, the turbidity once formed is not constant, but increases with time, the reason being the gradual coagulation of the sol. The higher the p_H of the water sample will be, the more rapidly the turbidity increases. Therefore, the precipitating of the magnesium oleate (at $p_H = 9.2$) caused more difficulties than the precipitating of the calcium oleate (at $p_H = 8.5$).

The same working method was followed as when measuring the hardness by an oleate soap solution. A soap solution will hydrolyse not only at a p_H below 7, but also at a p_H a little higher. As stearic acid is not allowed to precipitate out of a stearate soap solution, the minimum p_H has to be searched at which the stearate soap does not hydrolyse. That is, the lowest p_H has to be found yielding the lower results when titrating the hardness nephelometrically. It turned out to be p_H 9.5 at a calcium hardness and p_H 10.5 at a magnesium hardness. It will be clear that the coagulation of calcium stearate may be compared with the coagulation of magnesium oleate as the p_H is about the same (9.5). Yet often the titration gave the impression that the coagulation of the stearate was quicker. Once the colloid even flocculated. The stability of the colloid thus did not seem to be very good. Sometimes the titration went on very satisfactorily (Fig. 1, Curve 1), but often it was difficult to see any difference between the increasing of the turbidity by an augmentation of the precipitation and by coagulation of the colloid (already completely precipitated) in the course of time (Fig. 1, Curve 2).

Yet it could be shown that the ratio of sodium stearate to calcium stearate usually is about 5 to 2 when calcium soap is precipitated. So we propose the formula

$$5\,CaSt_2 \cdot 2\,NaSt$$

representing the precipitated calcium stearate, just like the oleate.

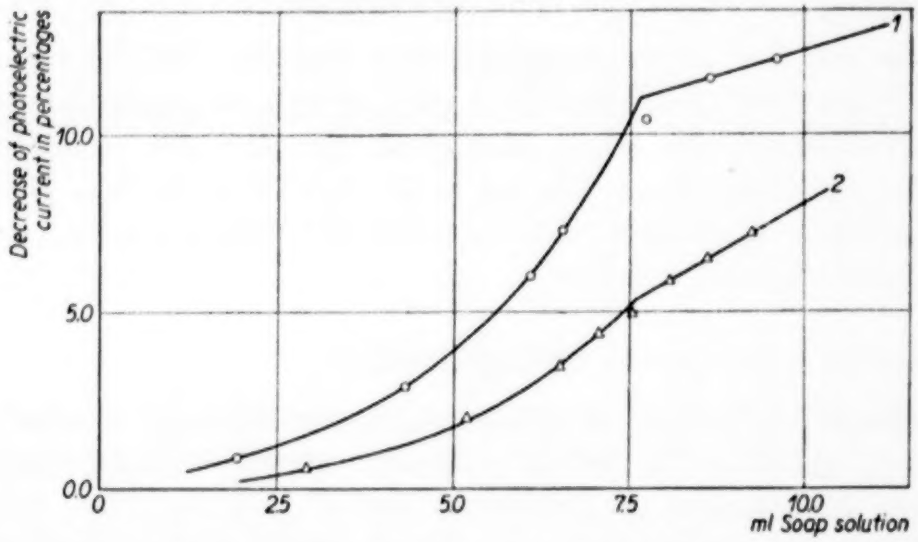


Fig. 1. Nephelometric hardness measurements in 100 ml water sample at 20 ppm (1.1° DH)

C. Determination according to Clark *(shaking method)*

1. *The behaviour at different alkalinity.* As shown above it will be necessary to keep to p_H 9½ when the hardness is due to calcium salts only and p_H 10½ when the hardness is due to magnesium salts. These p_H values are very unfavourable in carrying out the determination by the shaking method. The higher the p_H of a water sample the more sensitive it is to the influence of carbonic acid in the air and the more one stands a good chance of falsifying the results because of keeping the cylinder open for too long a time or breathing on it when adding the soap solution. Especially in this case in measuring with the aid of a stearate solution the necessity of holding one's breath when allowing the soap solution to flow into the cylinder became obvious to us. We will demonstrate this effect somewhat on the basis of the results of some determinations shown in Fig. 2.

Each curve of Fig. 2 represents an analysis according to Clark from a water sample of 20 ppm (1.1° DH) hardness. The curves 1 to 5 represent determinations of calcium chloride solutions, the curves 6 and 7 of magnesium chloride solutions. In spite of its quite considerable alkalinity the sample of curve 1 seems to be too acid, the stearate has partially been hydrolysed. Notwithstanding an alkalinity not very much higher, the other samples do not show hydrolysis; and yet rise over a wide range. So the determination appears to be very sensitive to a little change of the p_H value of the water sample. Because of this the accuracy is not very high.

The p_H value of the calcium chloride solutions after the titration was about 10 and the p_H of the magnesium chloride solutions about 10 ½.

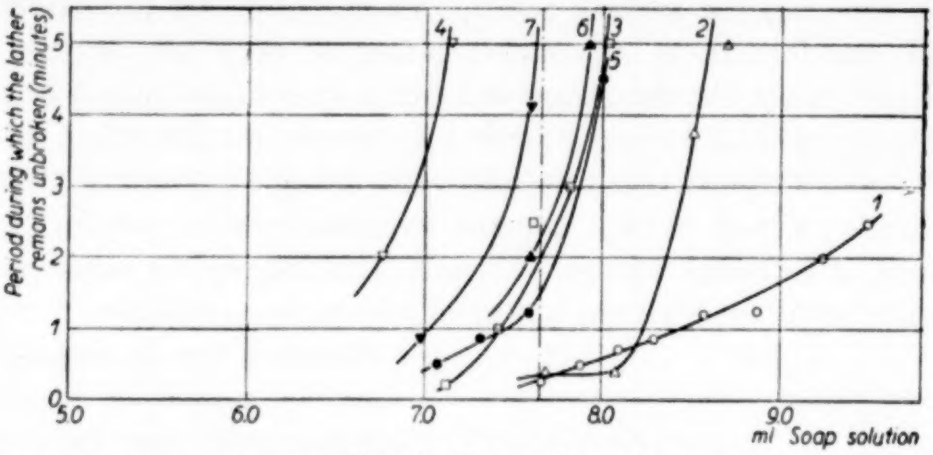


Fig. 2. Hardness measurements according to CLARK in water samples of 20 ppm (1.1° DH) at different p_H values.

1. $CaCl_2$ solution + 2 drops of NaOH 0.1 N; p_H = 9.4
2. $CaCl_2$,, + 3 ,, ,, ,, 0.1 ,, ; p_H = 9.9
3. $CaCl_2$,, + 5 ,, ,, ,, 0.1 ,, ; p_H = 10.15
4. $CaCl_2$,, + 5 ,, ,, ,, 0.1 ,, ; p_H = 10.4
5. $CaCl_2$,, + 3 ,, ,, ,, 0.1 ,, ; p_H = 9.7
6. $MgCl_2$,, + 4 ,, ,, ,, 0.1 ,, ; p_H = 10.25
7. $MgCl_2$,, + 5 ,, ,, ,, 0.1 ,, ; p_H = 10.5

2. *Determinations at some different degrees of hardness.* Determinations of the hardness according to CLARK with a sodium stearate soap solution were carried out from 0.5 to 27.5 ppm (0.03° to 1.5° DH). For the solutions containing calcium chloride some curves have been drawn in Fig. 3.

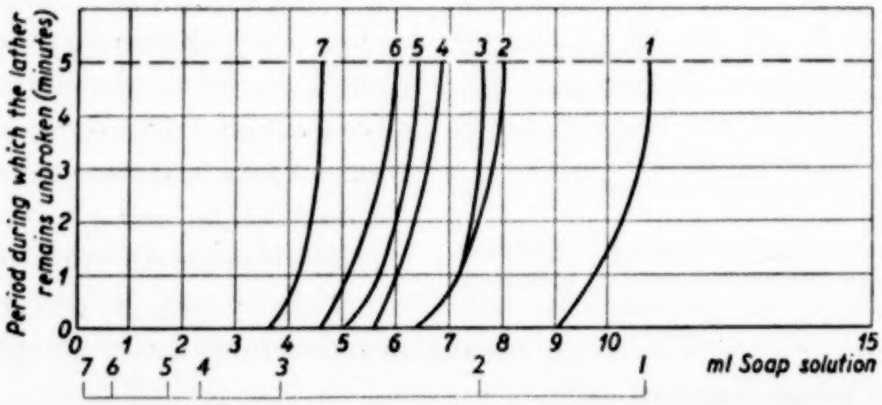


Fig. 3. Hardness measurements according to CLARK in $CaCl_2$ solutions (various degrees of hardness)

1. 27.5 ppm (1.54° DH)
2. 19.7 ppm (1.10° DH)
3. 10.2 ppm (0.57° DH)
4. 6.2 ppm (0.35° DH)
5. 4.5 ppm (0.25° DH)
6. 1.8 ppm (0.10° DH)
7. 0.5 ppm (0.03° DH)

Underneath the horizontal axis the quantity of soap solution is indicated which could have sufficed to precipitate $5CaSt_2.2NaSt$.

References p. 369.

Some peculiar things have to be recorded.

Curves 2 and 3 nearly coincide. Yet the degrees of hardness are respectively 10.2 and 19.7 ppm (0.57 and 1.10° DH) differing about 10 ppm (0.5° DH).

While at about 20 ppm (1° DH) and greater degrees of hardness the formation of a lather, covering the surface totally, starts before all the calcium has been precipitated, the formation of a stable lather at very low degrees of hardness does not at all behave like this. Quite a lot of soap solution has to be added before any stable lather will be formed. Curve 7 demonstrates this effect very clearly.

Such behaviour suggests that a certain quite notable amount of soap is necessary to form a lather, a part of this amount eventually being displaced by a nearly equal amount of colloidal calcium stearate. This suggestion corresponds to some similar results obtained with the aid of an oleate soap solution.

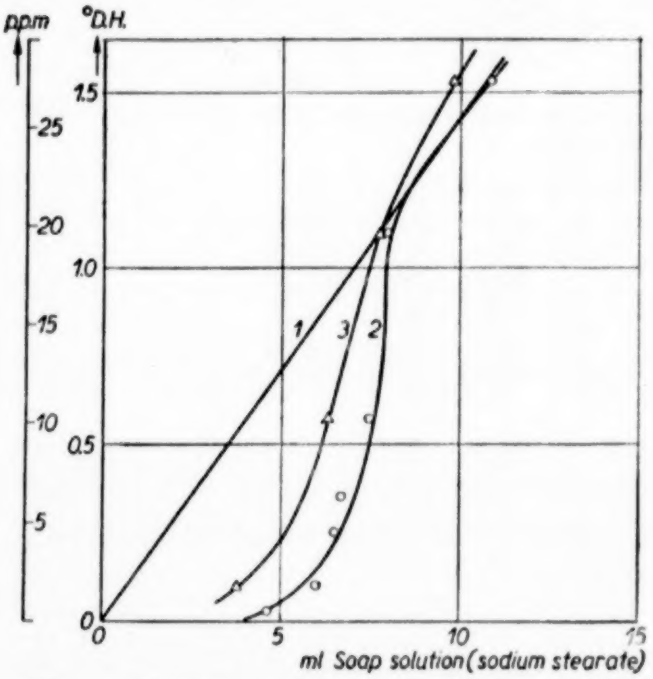


Fig. 4. Relation between the hardness and the soap solution (sodium stearate) to be added ("gauge curves")

1. indicates an eventual precipitation of 5 $CaSt_2.2NaSt$
2. $CaCl_2$ solutions (lather lasting 5 minutes)
3. $MgCl_2$ solutions (lather lasting 5 minutes)

Besides this it is known that the foaming power of stearate soap is considerably less than the foaming power of oleate soap[2].

Fig. 4 shows the amount of sodium stearate soap solution necessary to cause a lather lasting for 5 minutes at different degrees of hardness. Curve 2 relates to calcium chloride solutions, curve 3 to magnesium chloride solutions. It is evident that it will not be possible to interpret the hardness between 10 and 20 ppm, from such a curve. However, it is interesting that the magnesium hardness uses less soap than the calcium hardness. It is just the reverse of the relation with the oleate soap titration[1], a very aberrant case. Only LANGELIER[3] records something similar using a soap solution of potassium oleate in iso-propyl alcohol.

Thus it may be possible to make a soap solution yielding the same results in examining water samples containing calcium salts or magnesium salts.

3: *The influence of sodium chloride.* As it is known that inorganic salts influence the formation of a stable lather it was examined. In contrast with the oleate soap the stearate soap appeared to be very unstable to the alkali salts. At some degrees of hardness the stability was even nearly absent (at about 18 ppm). Some investigations are recorded in Table I.

The hydrophilic power of the calcium stearate colloid appeared not very great;

References p. 369.

TABLE I

THE INFLUENCE OF NaCl UPON THE STABILITY OF THE LATHER

Hardness ppm	ml soap solution needed to form a lather lasting 5 min when the following amounts of NaCl were added to the water sample (mmol NaCl/100 ml)				
	0	0.08	0.2	0.8	6.4
6.2	6.5	5.9	unstable lather	no lather	no lather
17.9	8	unstable lather	no lather	no lather	no lather
39.0	14	—	12.8	12.8	no lather

in some circumstances it is even nearly hydrophobic, for especially at 20 ppm it was very difficult to avoid flocculation. A similar relation seems to exist between the stability of the lather and the flocculation as was found when using an oleate soap solution[1]; as soon as the colloid flocculates no lather can be formed.

So even when the behaviour of this soap solution in titrating the hardness at different degrees of hardness of about 5–20 ppm as recorded under 2 would not have excluded its practical use, this behaviour would have done so. Yet the results are interesting, showing the enormous influence of the kind of the soap solution.

III. DETERMINING LOW DEGREES OF HARDNESS ACCORDING TO CLARK (UNDERNEATH 50 ppm (2½ DH))

Finally some suggestions may be given for several alterations of the determination of the hardness according to Clark resulting from the described investigations. In addition some points will be accentuated because the accuracy of the determination is very sensitive to their good fulfilment.

A. About the apparatus and the reagents

As chiefly the American instructions[4,5] may be followed, we restrict ourselves to some additional remarks about the stock soap solution.

Preferably it should be stored in a dark glass jar, not in contact with oxygen. The selection of the soap to be used is important. The soap solution has to be made alkaline to phenolphthaleïn ($p_H = 9$ to 10) with the aid of a KOH or NaOH solution. It must be left for about 3 to 6 months, oxygen kept out; only the p_H value must be controlled now and then. The p_H has to be constant after a while (about 9 to 10). Finally the solution can be siphoned or filtered, however, the p_H value has to be controlled at set times.

References p. 369.

B. About the method of standardizing the soap solution and determining the "gauge curve"

With the aid of the standard calcium chloride solution four water samples may be prepared by titrating respectively 5; 1.25; 0.5 and 0.25 ml from the microburette into the glass-stoppered bottle and diluting to 100 ml in order to determine the "gauge curve". The amount of soap solution necessary to produce a lather lasting 5 minutes may be determined with each of these samples. The results may be plotted on graph paper showing the relation of various quantities of soap solution to corresponding quantities of standard calcium chloride solution, the so-called gauge curve.

However, the salt concentrations which occur in several water samples, may influence the results considerably. Because of this it is advisable not to dilute the standard solution with distilled water but with water which is examined regularly and the hardness of which is already known (*e.g.*, by titration with the aid of another soap solution).

Moreover it may be remarked that in point of fact the "gauge curve" should be determined each time, when:

a. a new soap solution is put into use and there is no security if it has been prepared from the same kind of soap as was the former solution;

b. a water sample is examined containing an amount of alkaline salts differing considerably from the amount present in the water samples examined till then. So when water samples differing in this respect are regularly investigated one has to make another "gauge curve" on behalf of each sort of sample;

c. the ratio calcium/magnesium is less than 4. The "gauge curve" is then made by titrating with a standard solution having the same ratio.

When there is no doubt that the new soap solution has the same quality as had the old one, it will be sufficient to investigate one of the water samples regularly examined at about 40 ppm (2° DH) with both the old and the new soap solution. On the basis of this titration the "gauge curves" may be moved proportionally.

C. Procedure

A. Before transferring 100 ml of clear water sample to the soap test bottle, it seems necessary to titrate as much standard calcium chloride solution into the bottle to reach a measurable hardness as is indicated in Table II.

The hardness of the water sample is artificially increased about as much as has been indicated in the table. These figures of course are not exact, but it is advisable not to titrate below the minimum hardness indicated in each case. The increments of standard calcium chloride solution however, have to be read very accurately.

The determination of the hardness of the water sample may then be carried out as described under B. The amount of hardness added according to the table has of course to be subtracted from the result of the determination, yielding the original hardness of the water sample.

B. After transferring 100 ml of clear sample to the soap test bottle and adding

TABLE II

Hardness water sample = h	Increment of standard calcium chloride solution when:		
	magnesium present	concentration of alkalis > 500 mg/l	no magnesium present; conc. alkalis < 500 mg/l
4.5 ppm < h	—	—	—
2.7 ppm < h < 4.5 ppm	0.30 ml (2.16 ppm)	—	—
1.8 ppm < h < 2.7 ppm	0.40 ml (2.88 ppm)	0.20 ml (1.44 ppm)	—
h < 1.8 ppm	0.70 ml (5.14 ppm)	0.40 ml (2.88 ppm)	0.30 ml (2.16 ppm)

(1.8 ppm = 0.10° DH; 2.7 ppm = 0.15° DH; 4.5 ppm = 0.25° DH)

two drops of phenolphthalein the sample has to be adjusted with 0.1 N NaOH or HCl very exactly to a faint pink colour ($p_H = 8\frac{1}{2}$). During the titration with soap solution the colour must remain stable as otherwise oleic acid might precipitate. It is not advisable to adjust with NaOH when the colour vanishes during the titration. Such determinations proved not to be reliable. The titration, however, has to be completed as it turned out that otherwise a new determination (in the same bottle) carried out afterwards to establish the endpoint was no longer reliable. It may be remarked incidentally that a determination carried out after the bottle has been cleaned with chromic acid always deviates.

If magnesium is present the colour of the phenolphthalein has to be a bit deeper ($p_H = 9\frac{1}{2}$). This colour likewise has to be maintained throughout the titration and it may be occasionally to be necessary to add NaOH during the titration.

The way of titrating the sample is not without importance. Especially the first increment of soap solution has not to deviate too much from the half of the total amount (as also MOTTL[6] records). It is therefore advisable to hold to some detailed instructions, *e.g.*, the following:

a. An initial increment of about half the required amount of soap solution has to be added (it may be known by experience or from a preliminary determination). The soap solution has to flow into the sample as quickly as possible, the stopper being separated from the bottle for as short a time as possible. One should take care not to breath upon the liquid, preferably hold one's breath.

b. Immediately afterwards shake the bottle for exactly 1 minute (130 to 150 times up and down, holding the bottle vertically).

c. Directly after that lay down the bottle on its side, horizontally, on a dull blackboard until the lather over the surface of the solution breaks.

d. As soon as the lather has broken (after this initial increment generally very soon) about half of the amount of the initial increment of soap solution is added.

e. Shake during 1 minute as referred to under *b.*

f. As soon as the lather has broken a new increment of soap solution is added, about half the amount of the last increment.

g. This is repeated till the increment of soap solution is about 0.1 to 0.2 ml, which amount has to be added after that each time except when a lather has been maintained for about 2 minutes or more, in this case it is advisable to add only 0.05 ml next time.

h. The preliminary endpoint of the titration is reached when a frothy lather remains unbroken for at least 5 minutes, so that the proper surface of the solution (and the black surface of the board through it) may not be seen through any small hole in the lather.

i. When the preliminary endpoint has been reached, add again 0.05 ml soap solution; when the lather remains unbroken for at least 5 minutes the preliminary endpoint was the real endpoint.

j. When the lather did not remain unbroken for at least 5 minutes at that increment and so was formed for less than 5 minutes, the increments of about 0.1 ml are continued until twice in succession a lather will be formed for at least 5 minutes. This indicates the real endpoint. The preliminary endpoint is often called the false or "ghost" endpoint and indicates approximately the amount of calcium salts of the water sample.

The hardness of the water sample may then be read directly from the diagram of the "gauge curve".

When the hardness of the water sample has to be determined as accurate as possible, it is advisable to note the time the lather remains unbroken every time the bottle has been shaken and to plot it on graph paper in relation with the increments of soap solution. By interpolating the lather lasting just 5 minutes it may be found to belong to a quite exact increment of soap. In this case the "gauge curve" preferably must be determined in the same way. In general however, the order of the accuracy will be increased very much.

SUMMARY

1. An investigation on the determination of the hardness in water according to CLARK was carried out with a soap solution of sodium stearate. The same influences are regarded as before when using an oleate soap solution.

2. The results of the stearate soap are compared with those of the oleate soap. It is proved that with oleate soap better results will be obtained.

3. An instruction is given how to carry out the determination as accurate as possible. It keeps out several sources of errors usually made, especially those at very low degrees of hardness.

References p. 369.

RÉSUMÉ

1. Une recherche a été effectuée, sur la détermination de la dureté de l'eau en employant une solution de savon de stéarate de sodium. Ce savon de stéarate a été examiné de la même façon que le savon d'oléate.

2. Les résultats du savon de stéarate et du savon d'oléate ont été comparés. Le savon d'oléate est le meilleur.

3. On donne les conditions permettant d'obtenir la meilleure précision. Plusieurs sources d'erreurs systématiques ont été éliminées, spécialement pour les faibles duretés.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Eine Untersuchung über die Härtebestimmung des Wassers nach CLARK wurde mit einer Seifenlösung von Natriumstearat ausgeführt. Die gleichen Einflüsse wie früher wurden bei Benutzung einer Oleatseifenlösung untersucht.

2. Die Resultate mit der Stearatseife werden mit den mit der Oleatseife erhaltenen verglichen. Es wird nachgewiesen, dass mit der Oleatseife bessere Resultate erzielt werden.

3. Eine Anweisung wird gegeben, wie man die Bestimmung so genau wie möglich ausführen muss. Sie vermeidet mehrere häufige Fehlerquellen, besonders die Fehler bei sehr niedrigen Härtegraden.

REFERENCES

[1] C. JANSSEN AND D. SPRUIT, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 330–58.
[2] A. JARISCH, *Biochem. Z.*, 134 (1923) 163.
[3] W. F. LANGELIER, *J. Am. Water Works Assoc.*, 32 (1940) 279–93.
[4] AM. PUBL. HEALTH ASSOC. AND AM. WATER WORKS ASSOC., *Standard methods of Water-analysis* (1925).
[5] J. MOTTL, *Chem. Obzor.*, 18 (1943) 3–8.

Reçu le 6 juillet 1948

REMARQUES SUR LES INDICATIONS DES ÉLECTRODES DE PLATINE ET D'ARGENT

par

R. GAUGUIN

Laboratoire de Chimie Analytique de l'Ecole de Physique et de Chimie, Paris (France)

Nous nous proposons d'étudier et d'interpréter:

1. le potentiel pris par une électrode de platine plongeant dans une solution de thiocyanate pendant la formation des complexes ferrithiocyaniques.
2. le potentiel pris par une électrode de platine, et une électrode d'argent, au cours de la précipitation du thiocyanate d'argent.

I. FORMATION DES COMPLEXES FERRITHIOCYANIQUES

1. Rappel des propriétés réductrices des thiocyanates

Il a été montré que l'ion thiocyanique peut participer à deux systèmes oxydo-réducteurs[1]

$$2\,SCN^- \rightleftarrows (SCN)_2 + 2\varepsilon \quad \text{si } p_H < 7$$

$$SCN^- + 4\,H_2O \rightleftarrows SO_4^{-2} + CN^- + 8\,H^+ + 6\varepsilon \quad \text{si } p_H > 7$$

Le système $SCN^-/(SCN)_2$ est réversible, mais en milieu aqueux la dismutation

$$3\,(SCN)_2 + 4\,H_2O \rightleftarrows 5\,SCN^- + SO_4^{-2} + CNH + 7\,H^+$$

est fortement déplacée vers la droite, de sorte qu'il ne reste que très peu de thiocyanogène à l'équilibre. La concentration de celui-ci reste toujours inférieure à la concentration limite au-dessous de laquelle il cesse d'être électroactif. Le potentiel ne peut donc être influencé que par l'ion SCN^-. Ce potentiel dont les variations sont représentées par la formule $E = 0^{\mathrm{v}}57-0.058 \log |SCN^-|$ est celui que prend lentement une électrode de platine dans une solution de thiocyanate pur, ou en présence de ses produits d'oxydation SO_4^{-2} et CN^-. C'est également celui que l'on doit utiliser pour la prévision des réactions d'oxydo-réduction.

2. Réduction du fer ferrique

On sait que les ions Fe^{+3} et SCN^- forment un ou plusieurs complexes[2]. Ceux-ci sont peu stables et laissent des ions Fe^{+3} et SCN^- libres. Si les complexes sont

Bibliographie p. 376.

suffisamment dissociés, l'ion SCN^- doit réduire l'ion Fe^{+3} (le potentiel normal apparent du système Fe^{+3}/Fe^{+2} ($0\overset{\mathrm{v}}{.}70$)[7], étant supérieur au potentiel normal limite de l'ion SCN^- en milieu acide).

Nous étudions la vitesse de réduction du fer ferrique dans un mélange de 100 ml de thiocyanate 0.2006 M, 10 ml d'acide sulfurique 2 N, et 50 ml de fer ferrique 0.423 M. Le fer ferrique est dosé sur des prélèvements par iodométrie.

Le Tableau I montre qu'il y a une réduction très lente.

TABLEAU I

Temps	10 min	20 min	1 jour	3 jours	8 jours	17 jours	32 jours	63 jours
Conc. en Fe^{+3}	0.1312	0.1312	0.1280	0.1198	0.1026	0.0788	0.0637	0.0590

Ceci est vérifié par l'essai suivant: à 10 ml de thiocyanate 0.1005 M additionnés de 0.085 ml d'acide chlorhydrique 12 N nous ajoutons 0.6 ml de fer 0.423 M. Le potentiel décroît peu à peu (Tableau II).

TABLEAU II

Temps en minutes	0.1	0.5	1	2	11	18	68	112	220	300	381	670	449	1320
Potent. mV	762	758	755	752	751	750	749	747	741	736	733	730	728	703

Dans les mesures suivantes qui sont réalisées en 3 ou 4 heures la perturbation des potentiels causée par la réduction du fer ferrique est donc inférieure à $0\overset{\mathrm{v}}{.}02$.

3. *Variation du potentiel avec le rapport* $\frac{Fe^{+3}\ \text{total}}{SCN^-\ \text{total}}$; *Indication de l'électrode de platine dans un mélange de plusieurs ions électroactifs*

On a déjà signalé que si l'on verse du thiocyanate dans une solution ferrique la courbe $E = f\left(\frac{Fe^{+3}\ \text{total}}{SCN^-\ \text{total}}\right)$ ne correspond pas aux prévisions[3]. Le potentiel d'un fil de platine au lieu de baisser brusquement après la formation d'un complexe $[Fe(SCN)_n]^{(n-3)+}$, comme le prévoit la théorie (qui se vérifie sur certains complexes, comme $[Ag(CN)_2]^-$ par exemple[4]) baisse très vite dès que du thiocyanate est ajouté à la solution ferrique.

Nous avons repris ces mesures et avons observé que le potentiel tend vers celui du thiocyanate lorsque l'excès de ce dernier augmente (Fig. 1). Inversement en versant du fer ferrique dans du thiocyanate le potentiel monte rapidement dès

Bibliographie p. 376.

le début de la mesure et tend vers le potentiel limite de l'ion Fe^{+3}. La Figure 2 montre que le potentiel ne dépend que du rapport $\frac{Fe^{+3}\text{ total}}{SCN^{-}\text{ total}}$: il reprend les mêmes valeurs dans les 2 mesures.

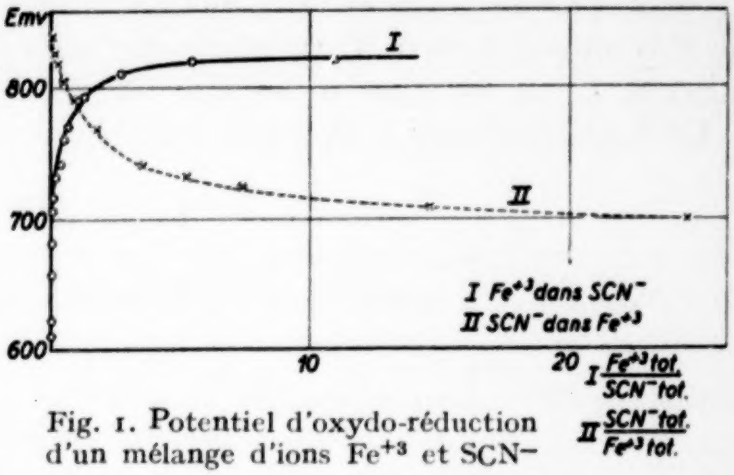


Fig. 1. Potentiel d'oxydo-réduction d'un mélange d'ions Fe^{+3} et SCN^{-}

Si l'existence de plusieurs complexes ferrithiocyaniques semble démontrée[5], elle ne peut expliquer la variation continue du potentiel, comme certains auteurs l'ont pensé[3].

En effet, lorsqu'on verse 0.30 ml de fer 0.0702 M soit $2.106 \cdot 10^{-5}$ molécule dans 20 ml de thiocyanate 0.2006 M soit $4.012 \cdot 10^{-3}$ molécule, le potentiel monte de 59 mV. La concentration du thiocyanate est divisée par 10 puisque $E = E_0 - 0.058 \log |SCN^{-}|$. Ainsi $2.106 \cdot 10^{-5}$ molécule de fer complexe les 9/10 de $4.012 \cdot 10^{-3}$ molécule de thiocyanate soit $3.61 \cdot 10^{-3}$ molécule. Le rapport m/n serait de 170, ce qui est impossible. En fait le potentiel mesuré n'est pas le potentiel d'un ion, mais le résultat de l'action des différents ions sur l'électrode (Fe^{+3}, SCN^{-} et probablement les ions complexes). On n'a le potentiel d'un des ions Fe^{+3} ou SCN^{-} que lorsque sa concentration est prédominante.

A l'appui de ceci observons qu'une trace de fer agit beaucoup plus sur le potentiel dû au thiocyanate qu'une trace de thiocyanate sur le potentiel dû au fer. Ce dernier est plus électroactif que le thiocyanate: son potentiel est mieux défini et se fixe plus vite.

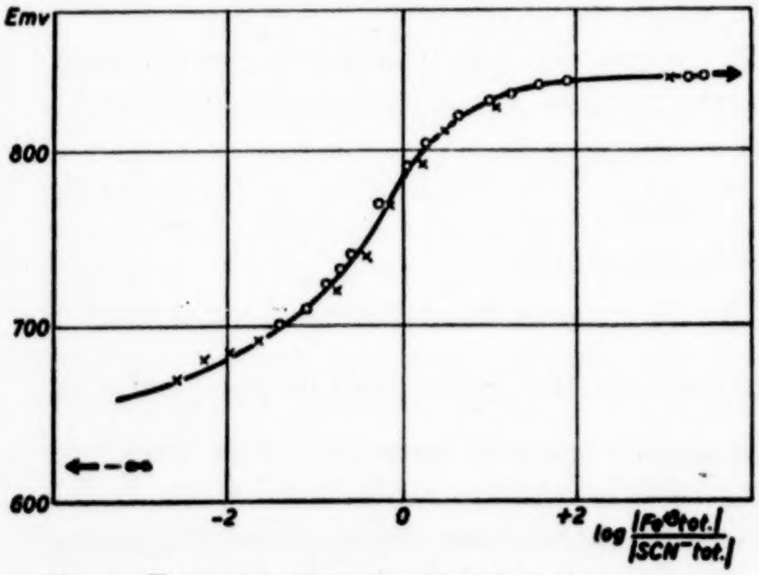


Fig. 2. Potentiel d'oxydo-réduction d'un mélange d'ions Fe^{+3} et SCN^{-}

C'est un phénomène analogue à celui que nous avons signalé dans l'étude du mélange SCN^{-} et MnO_4^{-2}(1).

Conclusion. Le potentiel d'oxydo-réduction mesuré dans une solution de complexes ferrithiocyaniques est le résultat de la superposition des actions des différents ions électroactifs. Il est compris entre les potentiels des deux ions constituants Fe^{+3} et SCN^{-}; il n'atteint ces limites que lorsque l'ion correspondant prédomine. Sa signification n'est donc pas simple, il ne peut servir à déterminer la formule des complexes en question.

Bibliographie p. 376.

II. PRÉCIPITATION DU THIOCYANATE D'ARGENT

Nous avons, au cours de la précipitation du thiocyanate d'argent, comparel es indications des électrodes d'argent et de platine, avec les potentiels connus. On sait qu'un fil d'argent et un fil de platine poli prennent dans une solution de nitrate d'argent le même potentiel, instantanément pour le fil d'argent plus ou moins lentement pour le fil de platine. Nous avons vérifié qu'il en est bien ainsi, quelle que soit la polarisation initiale des électrodes, tant que la concentration des ions Ag^+ est supérieure à 10^{-5}. A ce moment l'électrode de platine cesse d'indiquer un potentiel défini. L'électrode d'argent est utilisable jusqu'à 10^{-6}.

1. Solution de thiocyanate

A un volume connu d'eau distillée, nous ajoutons des quantités croissantes d'une solution de thiocyanate titrée. Le potentiel d'un fil d'argent plongé en permanence dans la solution est bien reproductible sans qu'il soit nécessaire de le recouvrir au préalable de thiocyanate d'argent. Pour une concentration de thiocyanate de $10^{-4.25}$ la stabilisation du potentiel exige 7 minutes. Elle est immédiate dès $10^{-1.4}$, le potentiel suit la loi (Fig. 3) $E = 0^{\mathrm{v}}150 - 0.058 \log |SCN^-|$ correspondant au système $Ag + SCN^- \rightleftarrows SCNAg + \varepsilon$. Sachant que le potentiel normal du système Ag^+/Ag est $0^{\mathrm{v}}80$ on peut calculer le produit de solubilité du thiocyanate d'argent:

$$S = 10^{\frac{0.15-0.80}{0.058}} = 10^{-11.2}$$

Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par d'autres méthodes[8].

Pour une activité du thiocyanate supérieure à $10^{-1.4}$, le potentiel décroît de plus en plus rapidement sans cesser d'être reproductible. Ce phénomène est général; nous l'avons retrouvé dans une étude analogue faite sur une solution de chlorure et une solution d'iodure de titres variables (Fig. 3). Cet écart est peut-être dû à un phénomène d'adsorption[9] ou à l'existence d'un complexe tel que $[Ag(SCN)_2]^-$ ne se manifestant qu'aux fortes concentrations[10]. On a constaté en effet que dans une solution de cyanure qui donne le complexe $[Ag(CN)_2]^-$ le potentiel varie toujours plus vite que ne le prévoit la théorie.

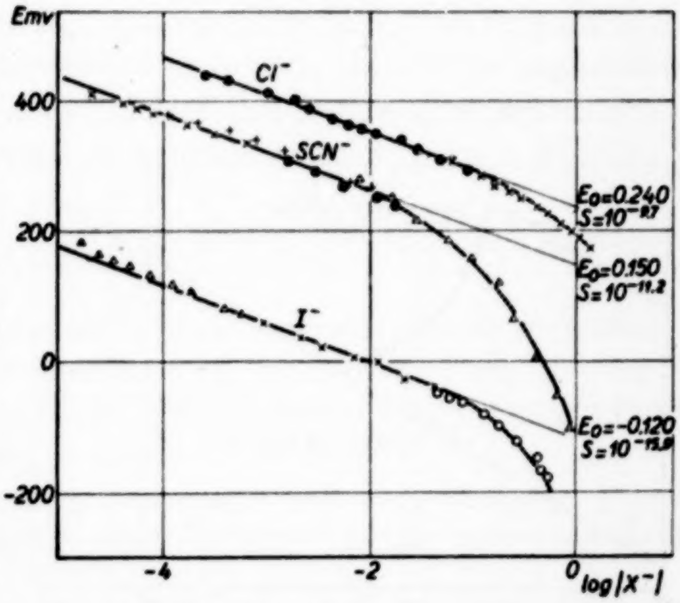


Fig. 3. Potentiel d'une électrode d'argent plongée dans une sonofftion d'halogénure à diérentes cnclentrations

2. Dosage du thiocyanate par l'argent

Electrode d'argent: 10 ml de thiocyanate 0.1005 M sont titrés par du nitrate

Bibliographie p. 376.

d'argent 0.1003 M. Le potentiel varie de manière classique au cours du titrage (Fig. 4). Avant le point équivalent, on calcule la concentration du thiocyanate restant en retranchant du thiocyanate total le thiocyanate précipité par l'argent. On en déduit l'activité des ions SCN^-. Au-delà du point équivalent, on calcule la concentration, puis l'activité des ions Ag^+ versés en excès. Si on utilise le produit de solubilité du thiocyanate d'argent trouvé précédemment, on en déduit l'activité des ions SCN^-.

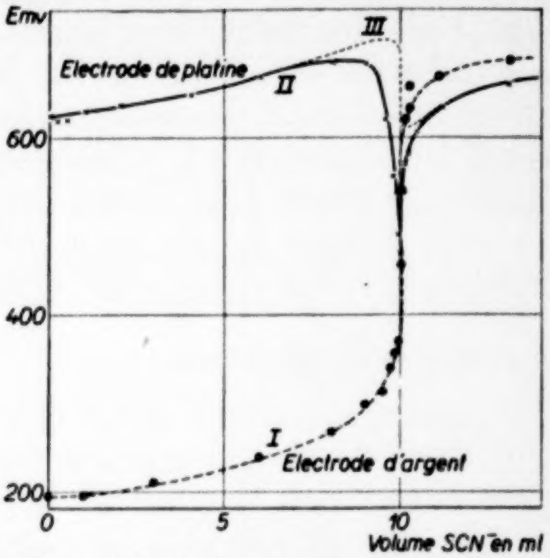


Fig. 4. Variation du potentiel pris par une électrode d'argent et une électrode de platine au cours du dosage d'ions Ag^+ par les ions SCN^-

Les points avant et après le point équivalent s'alignent bien sur une droite (Fig. 5) $E = 0^{v}150-0.058 \log|SCN^-|$.

Remarquons que l'acide thiocyanique est un acide fort, le phénomène est indépendant du p_H dans la mesure où celui-ci n'est pas trop grand pour entraîner la transformation du thiocyanate en hydroxyde d'argent.

Electrode de platine: 10 ml de thiocyanate 0.1005 M additionnés de 0.5 ml d'acide sulfurique 21 N, sont titrés par du nitrate d'argent 0.1003 N, en maintenant constante la concentration d'acide (1 N) par addition d'acide 2 N.

Le potentiel du fil de platine ne suit pas celui du fil d'argent (Fig. 4). La courbe $E = f(\log|SCN^-|)$ (Fig. 5) montre que la variation du potentiel change au cours du dosage.

Au début le potentiel suit la loi $E = 0.56-0.058 \log|SCN^-|$; c'est le potentiel d'oxydo-réduction du thiocyanate trouvé précédemment. Après le point équivalent, c'est-à-dire lorsque les ions Ag^+ prédominent, il suit le potentiel d'un fil d'argent: c'est le potentiel de précipitation du thiocyanate d'argent.

L'ion Ag^+ impose son potentiel quand sa concentration est supérieure à 10^{-6} et l'ion SCN^-, lorsqu'elle est supérieure à 10^{-3}.

L'ion Ag^+ est plus électroactif que l'ion SCN^-.

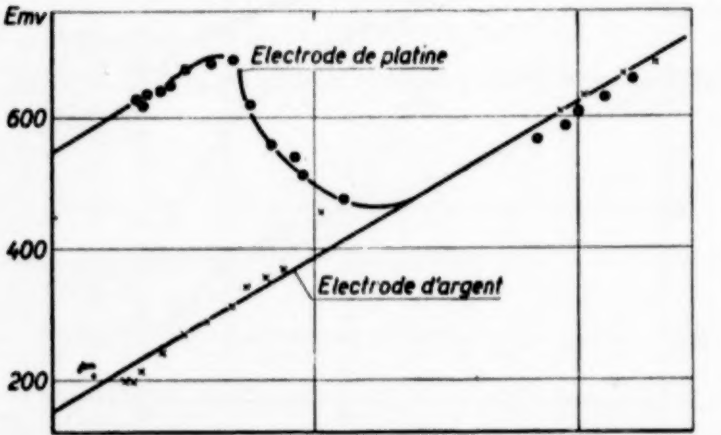


Fig. 5. Variation du potentiel d'une électrode d'argent et d'une électrode de platine au cours du dosage d'ions Ag^+ par les ions SCN^-

Le dosage peut être suivi avec un fil de platine. Il n'est pas nécessaire d'attendre la stabilisation du potentiel qui exige 20 minutes. On obtient alors une

Bibliographie p. 376.

courbe différente mais qui est encore utilisable pour les dosages (Fig. 4, Courbe III).

Conclusions. Lorsque le seul ion électroactif est Ag^+; les électrodes de platine et d'argent indiquent le même potentiel. Si nous avons deux ions électroactifs Ag^+ et SCN^- l'électrode d'argent indique toujours le potentiel de l'ion Ag^+, ou plus exactement celui du système $Ag^+ + SCN^- \rightleftarrows SCNAg + \varepsilon$. L'électrode de platine indique le potentiel d'oxydo-réduction de l'ion SCN^- ou le potentiel du système précédent selon les concentrations relatives des ions SCN^- et Ag^+.

Le titrage argentométrique du thiocyanate peut-être suivi aussi avec une électrode de platine.

Remarque. Moser[11] a signalé des phénomènes analogues avec une électrode d'or sans en donner l'interprétation.

III. INDICATIONS DES ÉLECTRODES

Dans une solution les corps peuvent être en équilibre ionique sans être en équilibre oxydo-réducteur.

1er exemple: Lorsque les ions Fe^{+3} et SCN^- sont présents dans la même solution
— l'équilibre ionique $Fe^{+3} + SCN^- \rightleftarrows [Fe(SCN)]^{+2}$ est immédiatement réalisé
— Fe^{+3} oxyde très lentement SCN^-.

La solution contient donc initialement deux systèmes oxydo-réducteurs qui ne sont pas en équilibre: les potentiels des deux systèmes ne sont pas encore égalisés.

2ième exemple: Lorsque les ions SCN^- sont ajoutés à une solution d'ions Ag^+ l'équilibre ionique $Ag^+ + SCN^- \rightleftarrows AgSCN \downarrow$ est immédiatement atteint.

Par ailleurs, alors que l'ion SCN^- peut réagir comme réducteur, mais non comme oxydant, le système $Ag^+ + SCN^-/AgSCN$ ayant un potentiel inférieur à celui du thiocyanate, ne peut pas oxyder SCN^-. Il ne peut donc se produire de réaction d'oxydo-réduction. On a en présence dans la solution deux systèmes dont les potentiels ne seront jamais égaux.

Remarque. Ces deux cas ont la même origine: la lenteur de certaines réactions d'oxydo-réduction [1, 7].

Dans une telle solution on ne peut prévoir, avec nos connaissances actuelles, le potentiel pris par une électrode oxydo-réductrice. Ce potentiel est en effet fonction de l'électroactivité des différents ions, l'électroactivité dépendant elle-même de la concentration de l'ion correspondant:

— Si l'électroactivité d'un des ions est prédominante (soit naturellement, soit grâce à sa forte concentration) l'ion impose son potentiel. Cet ion peut changer au cours du dosage.

— dans le cas contraire l'électrode n'indique le potentiel d'aucun système, mais un potentiel intermédiaire.

Le potentiel mesuré n'a donc pas toujours une signification simple et il ne peut pas toujours servir à déterminer la formule des complexes ou des précipités.

Bibliographie p. 376.

RÉSUMÉ

La variation du potentiel d'une électrode de platine au cours de la formation des complexes ferrithiocyaniques et de la précipitation du thiocyanate d'argent ne suit pas les lois théoriques habituelles.

Nous donnons, de ces anomalies, une interprétation basée sur les différences d'électroactivité des ions. Nous montrons que le dosage du thiocyanate par l'argent peut-être suivi avec une électrode de platine, mais que la formation du complexe ferrithiocyanique ne peut donner lieu à un dosage potentiométrique avec une électrode de platine.

SUMMARY

The variation of potential of a platinum electrode during the formation of ferrithiocyanate complexes and the precipitation of silver thiocyanate does not follow the usual theoretical laws.

For these anomalies an interpretation is given based on the differences of electroactivity of the ions. It is shown that the titration of thiocyanate by silver can be followed by a platinum electrode, but that the formation of the complex ferrithiocyanate does not afford a potentiometric determination with a platinum electrode.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Potentialänderung einer Platinelektrode während der Bildung von Ferrirhodanidkomplexen und der Präzipitation von Silberrhodanid folgt nicht den gewöhnlichen theoretischen Gesetzen.

Wir geben eine Interpretation dieser Anomalien, die auf den Unterschieden der Elektroaktivität der Ionen beruht. Wir zeigen, dass man die Rhodanidbestimmung mit Silber mit einer Platinelektrode verfolgen kann, dass aber die Bildung des Ferrirhodanidkomplexes keine Möglichkeit zur potentiometrischen Bestimmung mit einer Platinelektrode bietet.

BIBLIOGRAPHIE

[1] R. Gauguin, *Thèse*, Paris 1948.
[2] E. Bent and L. French (avec nbses réf.) *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 568.
[3] D. Bézier, *Thèse*, Paris 1945.
[4] R. Gauguin, *J. chim. phys.*, 42 (1946) 28.
[5] A. Ljung, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 9 (1937) 328.
T. Hall, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 10 (1938) 90.
[6] W. Böttger und B. M. Schall, *Z. phys. Chem.*, A 165 (1933) 398.
[7] G. Charlot, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 152.
[8] O. Masaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 5 (1930) 345.
[9] Y. Druet, *Compt. rend.*, 222 (1946) 1480.
[10] H. Rudolph, *Dissertation*, Dresden 1922.
[11] H. Moser, E. Raub, W. Stein-Gmund, *Z. Elektrochem.*, 39 (1933) 623.

Reçu le 19 juillet 1948

QUANTITATIVE SPECTROCHEMICAL ANALYSIS OF Cr-Ni(18/8)-STEEL, USING SOLUTIONS AND A HILGER MEDIUM SPECTROGRAPH

by

J. EECKHOUT

Laboratory of Analytical Chemistry University of Ghent (Belgium)

INTRODUCTION

In an earlier paper[1] we have dealt with the spectrochemical analysis of pure carbon steel, using solutions and a spectrograph of moderate dispersion. Working conditions for the determination of different elements in carbon steel have been communicated, and it appeared that results obtained were very satisfactory.

In the present paper we will communicate the results of the continued investigation for the spectrochemical analysis of 18/8 steels.

Cr-Ni-steels represent a very important group of special steels, and a rapid method for the determination of the percentage of any element in 18/8-steel is of great interest.

TECHNIQUE

Solid electrodes of a suitable shape are the most satisfactory for production control. For the study of some finished products, the use of solutions can be more desirable. The present investigation was carried out with solutions. The method of SCHEIBE AND RIVAS[2] was used, with PFEILSTICKER'S[3] interrupted alternating current arc as the most suitable source unit.

"Ruhstrat carbon rods of highest purity" have been employed as electrodes throughout this work. The distance between the electrodes was kept constant by throwing an enlarged image of the arc on a screen.

A fixed amount of liquid was brought on the bottom carrier-electrode by means of a special capillary, after arcing the pure electrodes for 60 seconds. Hereby any superficial impurities were removed, and subsequent absorption of the liquid occurred more easily.

A logarithmic step sector was placed before the slit of the spectrograph. This sector was rotated by a synchronous motor, and its revolving speed was adjusted to the frequency of the interruption of the arc.

PREPARATION OF STANDARD-SOLUTIONS

Standardizing solutions were prepared for the analysis of 18/8 steels. The concentrations of different elements in the various solutions have been determined taking into account following different types of steels:

Type	Percentage in steel of								Remarks
	Cr	Ni	Mn	Si	Ti	Nb	Mo	Cu	
I	15–21	6–10	0.3–0.5	0.1–0.4	—	—	—	—	cannot be lashed
II	15–21	6–10	0.3–0.5	0.1–0.4	0.3–0.7	—	—	—	can be lashed
II′	15–21	6–10	0.3–0.5	0.1–0.4	—	0.5–1.0	—	—	
III	15–21	6–10	0.3–0.5	0.1–0.4	0.3–0.7	—	1–1.5	—	can be lashed
III′	15–21	6–10	0.3–0.5	0.1–0.4	—	0.5–1	1–1.5	—	
IV	15–21	6–10	0.3–0.5	0.1–0.4	0.3–0.7	—	2–2.7	—	can be lashed
IV′	15–21	6–10	0.3–0.5	0.1–0.4	—	0.5–1	2–2.7	—	
V	15–21	6–10	1.5–2.0	0.1–0.4	0.3–0.7	—	2–2.7	—	can be lashed
V′	15–21	6–10	1.5–2.0	0.1–0.4	—	0.5–1	2–2.7	—	
VI	15–21	6–10	0.3–0.5	0.1–0.4	0.3–0.7	—	1–2.5	0.5–2.0	can be lashed
VI′	15–21	6–10	0.3–0.5	0.1–0.4	—	0.5–1	1–2.5	0.5–2.0	

For the preparation of the standardizing solutions, separated HCl-solutions of known contents of each element have been prepared, and adequate quantities of these were mixed in order to obtain a solution that contains 8 g of steel per 100 ml.

The presence of a little amount of manganese in the iron salt employed, and of any impurities in the ferro-niobium that was used for the preparation of Nb-solution, has been taken into account. Last solution was obtained by dissolving

TABLE I

	I		II		III	
	% in steel	rel. conc. p. 100 g iron	% in steel	rel. conc. p. 100 g iron	% in steel	rel. conc. p. 100 g iron
Cr	15	22.32	19	27.9	20.33	29.7
Ni	6	8.92	8.67	12.73	9.56	13.98
Mn	3	4.47	1.03	1.52	0.378	0.553
Ti	1	1.49	0.33	0.483	0.11	0.161
Mo	3	4.47	1.0	1.47	0.33	0.483
Cu	3	4.47	1.0	1.47	0.33	0.483
Nb	1.35	2.08	0.45	0.661	0.15	0.219
Fe	67.15		68.08		68.37	

References p. 382.

the ferro-niobium in hydrofluoric acid in a platinum dish, evaporating the solution and redissolving in HCl 1/1.

Table I gives the contents of the various solutions for each element per 100 g "steel", and the relative concentration per 100 g "iron".

The standardizing solutions have been kept in paraffined flasks, in order to avoid contamination of the solution by attacking the glass from some remaining minute quantity of HF present in the solution.

EXAMINATION OF WORKING CONDITIONS

Owing to the high concentration of various elements, especially of Ni- and Cr, the working conditions which have been determined for the spectrochemical analysis of C-steel could not be used for the analysis of 18/8 steel without further research.

The percentage of any element in pure carbon steel being less than 1%, the log. intensity ratio of a line of the particular element under examination and a suitable iron line is a function of the percentage of the element itself — total iron content being constant. When a 18/8 steel is to be analysed, the iron can no longer be considered as a base element of practical invariable percentage. In the actual case the log. intensity ratio for each element will be determined as a function of its relative concentration X′ per 100 parts "iron". The percentage X of the element sought is given by the relation:

$$X = \frac{X' \cdot 100}{100 + \Sigma Y'},$$

$\Sigma Y'$ being the addition-sum of relative concentrations Y′ of all other elements present.

It will be obvious that an accurate determination of any element requires the metal to be analysed for all elements present.

The addition of a constant known quantity of a foreign element would it make possible to plot a log. intensity ratio/log. percentage curve. This could easily be done using solutions. However, owing to the small dispersion of the spectrograph used, the addition of some foreign element makes the blends going more numerous and therefore this method could hardly be applied.

Taking spectrograms of 18/8 steel, several lines, which have been used for the determination of percentage of minor elements in pure carbon steel, have a density that is no longer suitable for accurate photometric measurements. Moreover, owing to the very complicated spectrum of Ni and of Cr, some of the lines used in the former case are troubled with blends. For this reason we were obliged to look for suitable analysis lines and working conditions.

The influence of various factors (shape of electrodes, concentration of solution used, acid concentration, current strength, exposure time, a.s.f.) on the sensitivity and on the reproductibility has been first investigated.

References p. 382.

It was found that the presence in the solution of little quantities of HF-acid increases the log. relative intensity ratio for Ni- and Cr-lines, while lines of other elements are little affected. Table II shows the influence of HF on lines of different elements.

TABLE II

Analysis lines	Values of "efficiency difference" ($\Delta\varepsilon$) for different elements	
	without HF	with 10% HF
Cr. 2905.50/Fe. 2872.33	— 0.261	— 0.225
Ni. 3315.67/Fe. 3399.33	— 0.123	— 0.084
Mn. 2949.21/Fe. 2957.37	— 0.111	— 0.105
Ti. 3088.03/Fe. 3083.74	— 0.996	— 0.984
Mo. 3170.34/Fe. 3083.74	0.098	0.096
Cu. 3273.96/Fe. 3219.58	0.012	0.006

Most accurate results have been obtained with following working conditions:
Source unit: PFEILSTICKER's interrupted a.c. arc.
Circuit conditions:
  resistance in arc circuit: 25 ohm's
  frequency of interruption: 5 times per sec
  ratio arcing period: interruption: 1:10
Slit width of spectrograph: 7.5 μ
Shape of electrodes:
  bottom electrode: plane carbon rod, diam. 5 mm
  top electrode: truncated cone of 1.5 mm diam. top
Separation of electrodes: 1.2 mm
Steel solution: 2 g steel in 25 ml HCl 1/1, oxidized with HNO_3.
Exposure time: after a pre-arcing period of 60 sec with the pure electrodes, two successive exposures of 50 sec are taken, after a known quantity of 0.02 ml of solution is given to the bottom electrode before each exposure.
Processing: Gevaert Superchromosa 25° plates have been used. Ilford I.D.2 developer, diluted with one part of water, has been employed for development at 18° C for 2.5 min.
Measuring intensities: Relative intensity of lines has been measured in values of "efficiency difference" ($\Delta\varepsilon$), according to BRECKPOT[4].

CHOICE OF ANALYSIS LINES

Most suitable lines for the evaluation of the percentage of each of the elements present have been determined with the aid of spectrograms obtained from the study mentioned above.

References p. 382.

Blends with lines of other elements have been avoided as much as possible by studying the spectrograms obtained from solutions each of which contained one of the elements under investigation in the highest concentration.

SENSITIVITY AND ACCURACY

The standardizing curves for the determination of the percentage of the various elements were obtained from the spectra of the standard solutions, photographed under the conditions mentioned above. For Ni and Cr, standardizing curves were obtained using HCl-solutions of 18/8 steels of known composition.

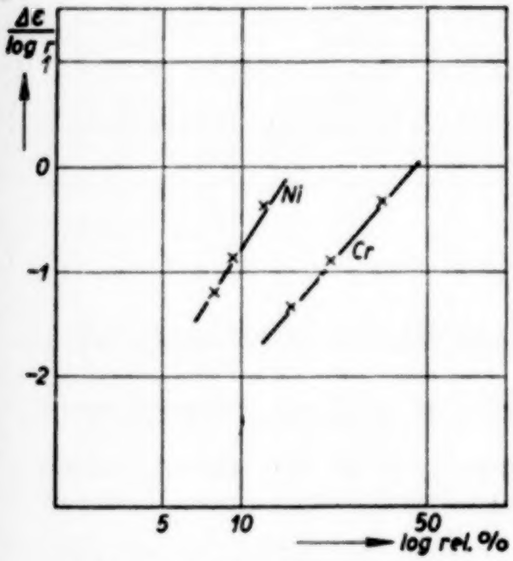


Fig. 1. Calibration curves for Ni and Cr

Calibration curves for different elements are reproduced on Figs 1–3.

The accompanying Table III indicates the results obtainable as well as the lines found suitable for use.

It appears from the values of the last column of the table on p. 6 that the accuracy obtainable is much less than the accuracy that has been obtained in the case of pure carbon steel. However, these results, obtained with a spectrograph of moderate dispersion, are very interesting as may have appeared from several experiments.

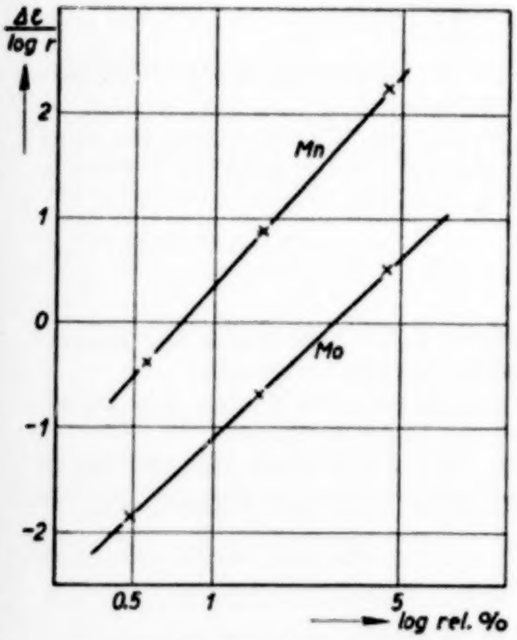


Fig. 2. Calibration curves for Mn and Mo

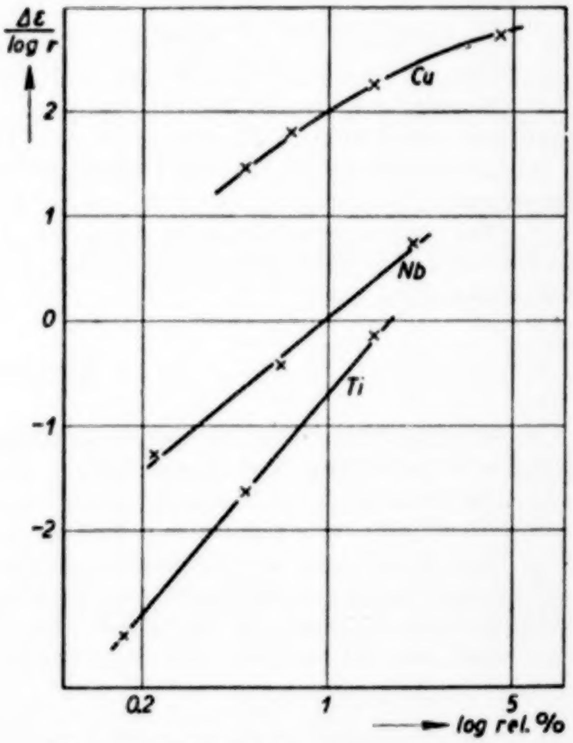


Fig. 3. Calibration curves for Cu, Nb and Ti

References p. 382.

TABLE III

Elements analysed	Spectrum lines		Range of analysis in %	Std. dev. in values of $\Delta\varepsilon$	Precision in % of element sought
	elements analysed	internal standard (iron)			
Cr	2905.50	2872.33	15.0 –21.0	0.018	4.2
Ni	3315.67	3399.33	6.0 –10.0	0.016	2.9
Mn	2949.21	2957.37	0.35– 3.0	0.024	6.7
Ti	3088.03	3083.74	0.10– 1.0	0.023	6.1
Mo	3170.34	3083.74	0.35– 3.0	0.027	8.7
Cu	3273.96	3219.58	0.35– 3.0	0.016	7.6
Nb	3130.8	3116.6	0.15– 1.35	0.026	9.4

SUMMARY

1. Working conditions are described for the spectrochemical analysis of 18/8 steels, using solutions and a spectrograph of moderate dispersion.

2. The technique described is based on SCHEIBE AND RIVAS' method. PFEILSTICKER's interrupted a.c. arc is used as a source unit.

3. Analysis lines are given for the determination of percentage of Cr, Ni, Mn, Mo, Ti, Cu and Nb in 18/8 steel. The average deviation for one single exposure varies, for the different elements, from 4 to 9%.

RÉSUMÉ

1. On décrit le mode opératoire pour l'analyse spectrographique des aciers Cr-Ni (18/8), utilisant des solutions et un spectrographe à dispersion moyenne.

2. La technique décrite est basée sur la méthode de SCHEIBE ET RIVAS. La source d'excitation employée est l'arc intermittent à courant alternatif de PFEILSTICKER.

3. On communique les raies d'analyse pour le dosage de Ni, Cr, Mn, Ti, Mo, Cu et Nb dans l'acier 18/8. L'erreur quadratique moyenne pour une seule exposition varie, pour les différents éléments, de 4 à 9%.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Arbeitsvorschriften für die spektrographische Analyse von Cr-Ni-Stahl (18/8) mit Benutzung von Losungen und einem Hilger Medium Spektrographen werden mitgeteilt.

2. Die beschriebene Technik beruht auf der Methode von SCHEIBE UND RIVAS. Als Lichtquelle benutzen wir jedoch den PFEILSTICKER Abreissbogen mit Wechselstrom.

3. Standardlinien für die Bestimmung des Gehaltes an Ni, Cr, Mn, Ti, Mo, Cu und Nb in 18/8 Stahl werden mitgeteilt. Der mittlere Fehler für eine Einzelmessung schwankt, für die verschiedenen Elemente, zwischen 4 und 9%.

REFERENCES

[1] J. GILLIS AND J. EECKHOUT, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 377.
[2] G. SCHEIBE UND A. RIVAS, *Z. angew. Chem.*, 49 (1936) 443.
[3] K. PFEILSTICKER, *Z. Elektrochem.*, 43 (1937) 719; *Z. Metallkunde*, 30 (1938) 211.
[4] R. BRECKPOT, *Spectrochim. Acta*, 1 (1938) 137.

Received October 29th, 1948

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE PRÉCIS DE LA SILICE APPLICATIONS

par

S. LACROIX ET MELLE. LABALADE

Laboratoire du Professeur G. Charlot et laboratoire d'analyse de Paris de la Compagnie Alais, Froges et Camargue (France)

Les nombreuses méthodes de dosage de la silice se rangent en deux groupes principaux:

Méthodes gravimétriques. En général on insolubilise ou précipite la silice en milieu acide et l'on pèse le résidu après calcination. Cette méthode est précise, mais sa mise en œuvre est longue; elle est surtout utilisée pour doser les quantités notables de silice (au moins 20 mg).

Méthodes colorimétriques. Les procédés décrits utilisent la formation, soit de l'acide silicimolybdique jaune, soit de ses produits de réduction qui sont bleus. Ces méthodes, particulièrement la seconde, sont très sensibles; elles sont utilisées habituellement pour le dosage rapide des petites quantités de silice.

Notre but a été de rendre la méthode au silicimolybdate suffisamment précise pour envisager l'analyse des composés variés contenant des grandes quantités de silice et, en particulier, des composés fluorés pour lesquels les autres méthodes sont inutilisables.

I. DOSAGE DE LA SILICE PAR COLORIMÉTRIE DU SILICIMOLYBDATE

Les méthodes décrites[1–22] sont souvent rapides, mais peu précises (erreur relative de 3 à 10%).

Dans quelques méthodes[23, 24] des conditions opératoires strictement déterminées, en particulier le p_H, associées à des mesures photocolorimétriques précises ont permis des analyses à 1% près.

Certains auteurs[1, 2, 3, 25–30] ont dosé la silice en présence de fluorure.

FORMATION DU SILICIMOLYBDATE

1. *Appareils*

p_H-mètre: Pendant la mise au point de la méthode, nous avons mesuré les p_H

Bibliographie p. 396.

à l'aide d'un p_H-mètre COLEMAN à électrode de verre (Modèle 3 D). Les p_H étaient reproductibles à 0.02 unité près.

Photocolorimètre: Pour les mesures colorimétriques nous avons employé le photocolorimètre JOUAN (Système BONET-MAURY à écrans). Dans des conditions convenables, l'erreur relative sur les densités optiques est de l'ordre de 0.2%.

2. *Préparation des solutions*

Silicate titré: Les solutions de silicate même très alcalines sont peu stables. Elles laissent précipiter lentement de la silice et leur titre baisse. Nous préparons les solutions de la façon suivante:

Calciner de la silice pure pulvérisée dans un creuset de platine pendant 15 minutes. Laisser refroidir dans un dessicateur; en peser exactement environ 200 mg dans un creuset d'argent. Ajouter environ 4 g d'hydroxyde de sodium R.P. en pastilles et fondre le mélange (20 à 30 minutes). Reprendre le résidu froid avec de l'eau distillée et filtrer rapidement pour séparer l'oxyde d'argent. Laver à fond. Diluer la solution à un litre dans une fiole jaugée et la transvaser aussitôt dans un récipient inattaquable par les solutions alcalines (rhodoïd, par exemple). Les solutions ainsi préparées se conservent une journée.

REMARQUE. La filtration et la dilution de la solution s'effectuent dans des appareils en verre. Nous avons vérifié qu'en opérant rapidement avec des solutions froides, l'attaque des récipients est négligeable.

Hydroxyde de sodium: Il est nécessaire de conserver les solutions dans des récipients inattaquables.

Molybdate: Les solutions de molybdate d'ammonium à 10% ne sont pas stables; elles se troublent lentement par précipitation d'acide molybdique. Nous empêchons cette précipitation en les amenant à p_H 9. (Lorsqu'on dispose de molybdate de sodium pur, on évite cet inconvénient).

Dissoudre 25 g de molybdate d'ammonium R.P. dans 200 ml environ d'eau distillée tiède. Ajouter 3 gouttes de phénolphtaléine et des pastilles d'hydroxyde de sodium R.P. jusqu'à coloration rose. Amener à 250 ml et filtrer si la solution est légèrement trouble.

3. *Conditions de formation du silicimolybdate*

La silice colloïdale forme avec l'acide molybdique un acide complexe jaune. L'acide silicimolybdique, $Si(Mo_2O_7)_6H_8$, est un complexe peu stable; sa formation dépend du p_H de la solution, des quantités de réactifs en présence, et du temps. Sa couleur est détruite complètement ou partiellement par un grand nombre d'ions.

Influence du p_H et du temps:[4, 5, 6, 7, 10, 11, 16, 22, 23, 25]

L'acidité de la solution influe beaucoup sur la formation du silicimolybdate. Certains auteurs [4, 23] ont étudié systématiquement l'action du p_H sur la formation

Bibliographie p. 396.

du complexe; ils ont montré qu'entre les p_H 1.5 et 1.7 la couleur était sensiblement constante.

Pour vérifier ces conclusions dans notre cas particulier, nous avons effectué une série de mesures à des p_H différents. Dans chaque expérience, nous avons utilisé le mode opératoire suivant:

Verser 50 ml de la solution fraîche de silicate dans un bécher inattaquable. Ajouter de l'acide sulfurique environ normal pour amener le p_H aux environs de 1.4 puis 5 ml de molybdate. Ajuster rapidement le p_H à la valeur désirée à l'aide d'un p_H-mètre.

Compléter le volume à 100 ml dans une fiole jaugée en ajoutant une solution d'acide sulfurique préalablement amenée au p_H voulu. En fonction du p_H et du temps, une série d'expériences nous a donné les résultats suivants:

TABLEAU I

p_H	Temps en minutes			
	10	15	20	25
	densités optiques			
1.4	0.383	0.389	0.393	0.396
1.5	0.400	0.404	0.405	0.405
1.6	0.402	0.405	0.405	0.405
1.7	0.401	0.403	0.404	0.405
1.8	0.396	0.398	0.399	0.400
1.9	0.374	0.377	0.379	0.381

Nous pouvons conclure:

1. La coloration a une intensité maximum pour les p_H compris entre 1.5 et 1.7.

2. La couleur du silicimolybdate se développe plus ou moins vite suivant le p_H. La couleur a une intensité maximum (à 0.001 unité de densité optique près) au bout de 15 minutes, lorsque le p_H est compris entre 1.5 et 1.6. Elle reste ensuite sensiblement constante pendant une heure. Pour les p_H extérieurs à cet intervalle, l'intensité de la couleur croît constamment en fonction du temps. Il semble donc que l'acidité du milieu ait surtout une influence sur la vitesse de réaction.

Dans les dosages ultérieurs, nous fixerons le p_H entre 1.5 et 1.6 et nous mesurerons la densité optique 15 minutes après la formation du complexe. Dans ce cas les densités optiques sont reproductibles à 0.001 unité près (1 division avec l'appareil JOUAN).

REMARQUE. Nous obtenons les mêmes conclusions avec des quantités plus petites de silice. Dans ce cas l'équilibre s'établit plus rapidement.

Bibliographie p. 396.

Fixation du p_H: Pour fixer le p_H avec précision entre 1.5 et 1.6 sans utiliser un p_H-mètre, nous avons mis au point le procédé suivant:

Après acidification de la solution, on ajoute une quantité déterminée de sulfate d'aluminium puis de l'hydroxyde de sodium jusqu'à début de précipitation de l'hydroxyde. Le p_H à ce moment est déterminé avec précision (4.6 dans nos expériences). Il suffit alors de verser une quantite, déterminée une fois pour toutes, d'acide sulfurique titré pour amener le p_H à la valeur voulue.

REMARQUES. La quantité d'acide à utiliser ne varie pratiquement pas en fonction de la quantité de silice à doser.

Certains cations très acides tels que Fe(III), Ti(IV), Zr(IV) dont l'hydroxyde précipite en milieu plus acide que l'hydroxyde d'aluminium pourraient gêner. Ces cations n'étant pas amphotères sont en général séparés en milieu alcalin.

Influence de la quantité de molybdate[4, 23]. Le complexe silicimolybdique étant peu stable, il est nécessaire d'ajouter un excès de molybdate pour développer la couleur totalement. Pratiquement avec la quantité maximum de silice que nous utilisons (10 mg), il suffit de 3 ml de solution de molybdate à 10%.

Nous utilisons en fait 5 ml de molybdate pour rendre la réaction plus rapide et moins sensible aux ions complexants.

Influence de la température[23]. L'action de la température est négligeable dans les conditions ordinaires.

COLORIMÉTRIE DU SILICIMOLYBDATE

1. *Choix des conditions optiques*[23]

La courbe de transmission d'une solution de silicimolybdate, en fonction de la longueur d'onde, ne présente pas de minimum net (au moins pour les longueurs d'ondes supérieures à 300 mμ). L'absorption est d'autant plus grande que la longueur d'onde est plus petite.

Pratiquement, avec le photocolorimètre JOUAN, nous utilisons l'écran II (Wratten No. 47) présentant un maximum de transmission pour les longueurs d'ondes voisines de 440 mμ.

2. *Courbe d'étalonnage*

Dans les conditions optiques que nous utilisons, l'acide silicimolybdique ne suit pas la loi de BEER (à 0.5% près), même aux faibles concentrations. Il est donc nécessaire d'établir une courbe d'étalonnage.

Propriétés des densités optiques: Nous avons utilisé les règles suivantes que nous avons vérifiées expérimentalement:

Lorsque deux substances colorées sont mélangées, leurs densités optiques sont pratiquement additives, si l'une au moins des substances suit d'assez près la loi de BEER.

Lorsqu'aucun des deux composés ne suit la loi de BEER, les densités optiques

Bibliographie p. 396.

ne sont plus additives. L'erreur est quelquefois négligeable et seule l'expérience permet de la vérifier.

Etablissement de la courbe d'étalonnage

Préparer une solution fraîche de silicate (voir p. 384).

Verser à l'aide d'une burette x ml (de 0 à 25 ml) de la solution de silicate dans une fiole jaugée de 100 ml. Ajouter environ 1 ml d'acide sulfurique $^1/_4$ (9 N) et 1 ml de sulfate d'aluminium moléculaire. Ajouter de l'hydroxyde de sodium environ N goutte à goutte jusqu'à début de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium. Ajouter à l'aide d'une burette 9.5 ml d'acide sulfurique normal titré puis 5 ml de solution de persulfate d'ammonium R.P. à 10% et 5 ml de solution de molybdate. Compléter le volume à 100 ml avec de l'acide sulfurique à p_H 1.6 (0.039 N). Homogénéiser et attendre 10 minutes.

Pour chaque essai mesurer la densité optique de la solution en utilisant l'écran II et une cuve de 2 cm.

Soustraire de la densité optique mesurée, la densité optique d'un essai à blanc constitué de la même façon que l'essai normal, mais ne contenant pas de molybdate.

Nous représentons Fig. 1 la courbe obtenue (partie pointillée).

Détermination de la silice parasite: Pour établir la courbe précédente, nous

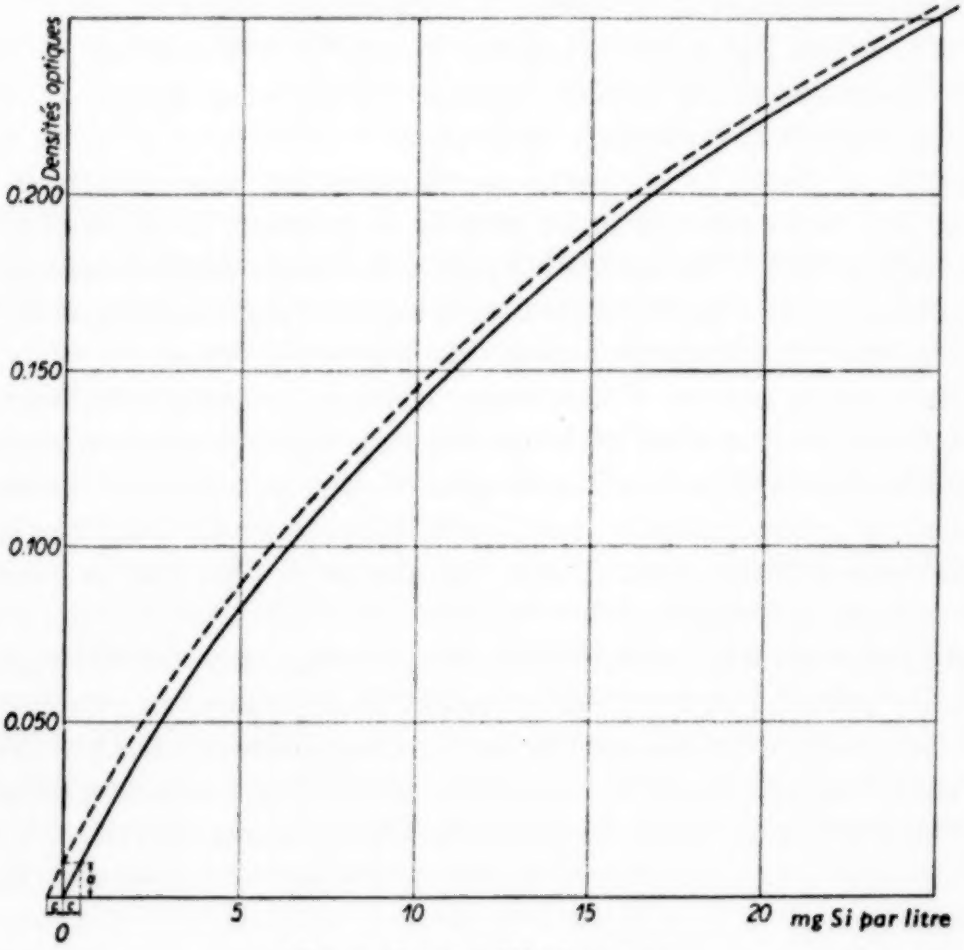


Fig. 1. Courbe d'étalonnage

Bibliographie p. 396.

n'avons fait aucune hypothèse sur la pureté des réactifs utilisés. Généralement, les réactifs contiennent des traces de silice qui introduisent une erreur non négligeable.

Sur la Fig. 1 (partie pointillée), nous voyons que la courbe d'étalonnage ne passe pas par l'origine; son ordonnée à l'origine "a" correspond à la densité optique de la silice parasite. Si l'acide silicimolybdique suivait la loi de BEER, il suffirait de retrancher pour chaque essai la densité optique de la silice parasite. Dans notre cas, cette correction serait fausse, car les densités optiques ne sont pas additives. La valeur de la correction diminue lorsque la concentration de la silice à doser augmente.

Si l'on dispose d'un lot de réactifs suffisamment important et homogène, il est possible d'utiliser directement la courbe établie. Dans ce cas, la silice parasite intervient de la même façon dans la courbe d'étalonnage et dans les dosages.

On a généralement avantage à corriger la courbe d'étalonnage pour la rendre indépendante de la silice des réactifs. Dans notre cas, la silice parasite introduit une densité optique supplémentaire "a" correspondant à une concentration "c" de silice. La détermination graphique de "c" est immédiate (Fig. 1, au voisinage de l'origine).

Pour rectifier la courbe d'étalonnage, il suffit de la translater dans le sens des concentrations croissantes de la valeur "c" déterminée auparavant.

Nous représentons Fig. 1 (partie pleine) la courbe d'étalonnage rectifiée. Cette courbe est indépendante de la silice parasite; elle pourra servir, quelle que soit la qualité des réactifs utilisés dans les dosages.

REMARQUES. 1. Nous avons porté en abscisses les concentrations en mg de silicium par litre de la solution finale utilisée au moment de la mesure.

2. Il est utile d'établir en double les points de la courbe d'étalonnage avec des solutions différentes de silicate. Les points semblables sont corrects, si leurs densités optiques coïncident à une division près avec l'appareil JOUAN.

3. La pente de la courbe d'étalonnage diminue notablement pour les fortes teneurs en silice. Il en résulte, pour une erreur relative constante commise sur la densité optique, des erreurs relatives de plus en plus grandes sur les titres en silice des solutions de concentrations croissantes. Nous n'avons donc pas avantage à utiliser une concentration plus grande ou une cuve plus longue pour accroître la densité optique des solutions.

4. L'établissement de la courbe d'étalonnage est un travail très long; il sera fait une fois pour toutes. Comme il est possible que le photocolorimètre se dérègle (variation du spectre d'émission de la lampe, fatigue des cellules photoélectriques, etc. . .) il est nécessaire avant chaque série de mesures, ou lorsqu'on observe des anomalies, de vérifier un point de la courbe d'étalonnage. A cet effet, on mesure la densité optique d'une solution de chromate connue. On pourra utiliser le mode opératoire suivant:

Solution de chromate: Peser exactement environ 225 mg de chromate de po-

Bibliographie p. 396.

tassium R.P. et environ 3 g de borax R.P. Les dissoudre dans de l'eau distillée et amener le volume à un litre dans une fiole jaugée.

Mesurer la densité optique de cette solution en utilisant l'écran II et une cuve de 2 cm, *réservée à cet usage;* soustraire la densité optique de l'essai à blanc (cuve pleine d'eau).

Si au début d'une série de mesures, la solution de chromate présente une densité optique normale (à 1 division près) l'appareil est en ordre de marche. Dans le cas contraire, les mesures seraient erronées.

Lorsqu'on change la cuve servant au dosage de la silice, on peut éviter de refaire une courbe d'étalonnage correspondant à la nouvelle cuve (en la supposant peu différente de la précédente). Nous savons en effet que la solution de chromate possède la même densité optique qu'une certaine concentration de silice. Il suffit donc de déterminer avec la nouvelle cuve la densité optique de la solution de chromate et de voir où elle se place sur la courbe d'étalonnage. On change ensuite, s'il y a lieu, l'échelle des abscisses de la Fig. 1.

5. L'acide silicimolybdique et les ions chromiques ont sensiblement la même couleur. Leurs courbes d'étalonnage sont légèrement différentes. Nous ne pouvons donc pas établir la courbe d'étalonnage complète de la silice avec précision à partir d'une solution de chromate.

IONS GÊNANTS

Les ions gênants sont nombreux:

1. *Ions complexants*

Tous les ions qui complexent le silicium ou le molybdène sont gênants. En particulier, les ions organiques hydroxylés (tartrates, citrates, etc. . .), fluorhydriques, chlorhydriques en grande quantité détruisent complètement ou partiellement l'acide silicimolybdique.

Matières organiques: Lorsqu'on ne peut pas éviter leur présence, il est possible de les oxyder à chaud par le permanganate. On détruit l'excès d'oxydant par quelques gouttes d'acide oxalique dilué.

Ions fluorhydriques: Ils forment avec la silice de l'acide silicifluorhydrique suffisamment stable pour diminuer notablement la couleur de l'acide silicimolybdique. Pratiquement, on peut annuler l'action des ions fluorhydriques en les complexant avec une quantité suffisante d'acide borique[1, 2, 25, 26, 27, 28, 30] ou d'ions aluminium[3, 29]. Dans la méthode que nous avons mise au point, nous complexons les ions fluorhydriques par l'acide borique. De cette façon, les ions aluminium que nous introduisons comme indicateur de p_H sont très peu complexés, et le p_H de début de précipitation de l'hydroxyde, inchangé.

Nous avons expérimentalement étudié le dosage des traces de silice en présence de grandes quantités de fluorure en vue de certaines applications. Nous avons montré qu'il faut 20 molécules d'acide borique par ion fluorhydrique présent pour ne pas observer de perturbation dans les résultats. Nous reproduisons dans le Tableau II les résultats d'une série d'expériences relatives à l'acide fluosilicique.

TABLEAU II

Rapports $\frac{\text{Bore}}{\text{Fluor}}$	5	10	20	30
Densité optique du silicimolybdate . .	0.250	0.263	0.267	0.267

REMARQUE. Lorsqu'on doit analyser un silicate partiellement décomposé ou trop vieux, on obtient des résultats variables et faibles, car la silice colloïdale évoluée ne réagit pas complètement sur le molybdate. On améliore beaucoup les résultats en ajoutant une quantité suffisante de fluorure de sodium pour former en milieu acide des ions fluosiliciques. On détruit ensuite le complexe par addition d'acide borique.

2. *Ions réducteurs*

Les ions pouvant réduire le silicimolybdate sont gênants, car ils forment du bleu de molybdène qui introduit une couleur parasite. Les matières organiques, en particulier, doivent toujours être éliminées. Dans tous les cas, nous ajoutons une petite quantité de persulfate d'ammonium pour empêcher les réductions éventuelles[21], [23].

3. *Ions colorés*

Les ions colorés introduisent une couleur parasite dont il faut tenir compte. Dans le cas du dosage de la silice, la loi de BEER n'est pas suivie; nous ne pourrons donc soustraire la densité optique des ions colorés que s'ils suivent la loi de BEER dans les conditions du dosage.

Lorsque la concentration d'un ion coloré gênant est faible, ou lorsqu'il absorbe peu la lumière dans les conditions du dosage, on s'écarte en général suffisamment peu de la loi, pour que l'erreur introduite soit négligeable.

Dans le cas général, il est nécessaire pour avoir des résultats corrects de tracer plusieurs courbes d'étalonnage correspondants à des concentrations variables de l'ion gênant.

Cas particulier du phosphore et de l'arsenic: Le phosphore et l'arsenic forment avec le molybdate les acides phospho- et arsénimolybdiques jaunes. Les composés sont d'autant plus gênants qu'ils ne suivent pas la loi de BEER. Il est possible de résoudre simplement ce problème. Les courbes d'étalonnage des acides phospho- et arsénimolybdiques sont presque superposables à la courbe de l'acide silicimolybdique en choisissant convenablement l'échelle des abscisses.

Bibliographie p. 396.

De façon précise, nous avons montré que nous avions les correspondances suivantes:

6.90 mg de phosphore sont équivalents à 1.00 mg de silicium. 187 mg d'arsenic sont équivalents à 1.00 mg de silicium.

Il convient donc, lorsque l'un de ces ions est présent, de doser par un procédé différent l'ion gênant et de retirer de la concentration finale trouvée dans le dosage, la quantité de silice équivalente à cet ion.

REMARQUES. La correction que nous indiquons est analogue à celle que nous avons décrite pour la silice parasite (voir page 387).

Lorsque la solution contient plus de 20 mg de phosphore par litre (au moment de la mesure colorimétrique) le dosage est faussé pour deux raisons:

a. il précipite du phosphate d'aluminium avant l'hydroxyde et le p_H ne peut plus être déterminé avec précision.

b. du fer peut passer en solution en milieu alcalin sous forme de complexe phosphorique. Il précipite ensuite du silicate de fer[16].

MODE OPÉRATOIRE GÉNÉRAL

Le mode opératoire que nous décrivons s'applique à une solution alcaline de silicate.

1. *Réactifs*

Sulfate d'aluminium moléculaire: Peser environ 6.7 g d'aluminium pur. Les dissoudre à chaud dans un léger excès d'acide sulfurique pur ¼ (9 N). Pour activer l'attaque, placer au fond du bécher quelques morceaux de platine (couvercles de creusets). Filtrer la solution si elle n'est pas limpide. Amener le volume à 250 ml avec de l'eau distillée.

Hydroxyde de sodium pur N: conserver la solution dans un flacon inattaquable.
Hydroxyde de sodium R.P. en pastilles
Acide sulfurique pur ¼ (9 N)
Acide sulfurique pur normal titré
Acide sulfurique pur 0.039 normal (p_H 1.6)
Persulfate d'ammonium R.P. à 10% fraîchement préparé
Molybdate d'ammonium R.P. à 10% (voir p. 384)
Acide borique R.P. à 2.5%
Phénolphtaléine. Solution à 0.001% dans l'alcool.

2. *Mode opératoire*

Prélever à l'aide d'une pipette 25 ml d'une solution de silicate contenant au maximum 200 mg de silice par litre (ou 100 mg de silicium). Les verser dans une fiole jaugée de 100 ml. Ajouter environ 10 ml d'acide sulfurique ¼ et 1 ml de sulfate d'aluminium moléculaire. Ajouter goutte à goutte de l'hydroxyde de sodium

Bibliographie p. 396.

N jusqu'à début de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium. Ajouter à l'aide d'une burette 9.5 ml d'acide sulfurique normal, puis environ 5 ml de solution de persulfate et 5 ml de solution de molybdate. Compléter le volume à 100 ml avec de l'acide sulfurique à p_H 1.6. Homogénéiser. Attendre 10 minutes.

Mesurer la densité optique de la solution à l'aide du photocolorimètre JOUAN équipé avec l'écran II et une cuve de 2 cm.

Soustraire de la densité optique trouvée, la densité optique d'un essai à blanc contenant la même quantité de silicate et les mêmes réactifs, sauf le molybdate.

Porter la densité optique résultante sur la courbe d'étalonnage pour avoir le titre de la solution ayant servi à la mesure en mg de silicium par litre.

Retirer de la valeur trouvée, le silicium parasite provenant des réactifs (voir p. 387) et éventuellement faire la correction correspondant au phosphore ou à l'arsenic (voir p. 390).

REMARQUES. 1. Dans le cas où la solution initiale est colorée la méthode décrite n'est correcte que si la substance parasite suit la loi de BEER. Dans le cas contraire, il faut établir des courbes d'étalonnage pour des teneurs variables de l'impureté (voir p. 390).

2. Avant chaque série de mesures, il est indispensable de vérifier la bonne marche de l'appareil (voir p. 388).

3. Lorsqu'on change la cuve colorimétrique, il faut procéder à une vérification de la courbe d'étalonnage (voir p. 389).

4. Il est indispensable de travailler avec une cuve propre. A cet effet: nettoyer la cuve intérieurement et extérieurement avec une solution de permanganate dans l'acide sulfurique dilué. S'assurer, avant de faire les mesures, qu'il ne reste pas de petites bulles d'air ou de poussières collées sur les parois. Essuyer la cuve extérieurement avec un chiffon propre et sec ne laissant pas de peluches à la surface du verre. Rincer la cuve sitôt après usage.

La propreté de la cuve est d'ailleurs contrôlée par mesure de la densité optique de la solution de chromate étalon.

Précision: La méthode décrite permet de doser la silice à 0.5% près, lorsque la solution initiale contient environ 100 mg de silicium par litre. La précision est moindre pour les teneurs plus petites en silicium.

Sensibilité: On peut encore déceler 0.5 mg de silicium par litre de la solution initiale.

II. APPLICATIONS

DOSAGE DU SILICIUM DANS LES ALLIAGES D'ALUMINIUM

1. *Alliages d'aluminium à 1% de silicium*

Peser exactement environ 800 mg d'alliage en poudre. Les placer dans un grand creuset de nickel. Ajouter environ 50 ml d'eau distillée et 5 g d'hydroxyde de

Bibliographie p. 396.

sodium R.P. en pastilles. Agiter avec un fil de nickel. Chauffer si l'attaque est insuffisante et la poursuivre jusqu'à dissolution complète de l'alliage. Refroidir. Verser la solution dans une fiole jaugée de 250 ml, rincer le creuset, et compléter le volume à 250 ml avec de l'eau distillée. Homogénéiser.

Appliquer le mode opératoire général (voir p. 391) sans ajouter de sulfate d'aluminium.

Précision: 1%.

2. *Alliages d'aluminium à 0.1% de silicium*

Même mode d'attaque que précédemment. Partir de 4 g d'alliage et de 24 g d'hydroxyde de sodium. Ajouter l'hydroxyde de sodium peu à peu pour éviter une attaque trop vive.

Appliquer le mode opératoire général (voir p. 391). Ne pas ajouter de sulfate d'aluminium et verser seulement 8.8 ml d'acide sulfurique normal pour fixer le p_H à 1.6.

Précision: 3%.

DOSAGE DE LA SILICE DANS LES PRODUITS FLUORÉS

1. *Dosage de la silice dans le fluorure de sodium*

Peser exactement environ 500 mg de fluorure de sodium finement pulvérisé dans un creuset d'argent. Ajouter 3 g d'hydroxyde de sodium R.P. en pastilles. Fondre le mélange à température aussi basse que possible pendant 15 minutes. Refroidir. Reprendre le résidu dans le creuset avec de l'eau distillée. Filtrer la solution rapidement (filtre rapide) en la recueillant dans une fiole jaugée de 250 ml contenant 100 ml d'eau distillée. Laver soigneusement le filtre avec de l'eau distillée chaude. Refroidir la fiole et compléter le volume à 250 ml. Homogénéiser.

Appliquer le mode opératoire général (voir p. 391) en ajoutant 10 ml de la solution d'acide borique avant d'amener la solution au p_H de début de précipitation de l'hydroxyde.

Précision: 0.5 à 2% suivant la teneur en silice.

2. *Analyse du fluosilicate de sodium*

Même mode d'attaque que précédemment. Partir de 250 mg de fluosilicate et de 3 g d'hydroxyde de sodium. Étendre la solution à 500 ml.

Précision: 0.5%.

REMARQUE. Le procédé décrit permet seulement de doser la silice totale contenue dans le produit (silice libre et silice combinée dans le fluosilicate).

3. *Dosage des traces d'acide fluosilicique dans l'acide fluorhydrique*

Peser exactement environ 1 g d'acide fluorhydrique approximativement normal (titre compté en molécules d'acide par kg) dans un creuset de platine. Ajouter environ 1 ml de sulfate d'aluminium et 10 ml de la solution d'acide borique. Continuer suivant le mode opératoire général (voir p. 391).

Précision: 1 à 2% suivant la teneur en acide fluosilicique.

4. *Analyse de l'acide fluosilicique*

Prélever à l'aide d'une pipette 10 ml d'une solution environ centième moléculaire d'acide fluosilicique. Les verser dans une fiole jaugée de 100 ml contenant environ 15 ml d'eau distillée. Ajouter environ 1 ml de sulfate d'aluminium et 10 ml de solution d'acide borique. Appliquer ensuite le mode opératoire général (voir p. 391).

Précision: 0.5%.

5. *Dosage de la silice dans le fluorure d'aluminium*

Peser exactement environ 500 mg de fluorure d'aluminium, finement pulvérisé, dans un creuset de platine. Ajouter environ 4 g de carbonates alcalins et 4 g d'acide borique. Fondre le mélange jusqu'à limpidité. Poursuivre la fusion pendant 15 minutes. Refroidir. Reprendre le résidu à chaud avec de l'hydroxyde de sodium environ N/10. Verser la solution dans une fiole jaugée de 250 ml et compléter le volume avec de l'eau distillée. Homogénéiser.

Appliquer le mode opératoire général (voir p. 391) en utilisant seulement 0.5 ml de sulfate d'aluminium et en ajoutant sitôt après 10 ml de la solution d'acide borique.

Précision: 1 à 2% suivant la teneur en silice.

6. *Dosage de la silice dans le fluorure de glucinium*

(ou dans le fluorure double de glucinium et de sodium)

Même mode d'attaque que précédemment. Partir de 250 mg du produit finement pulvérisé. Fusion avec 2 g de carbonate et 2 g d'acide borique. Après reprise alcaline, amener le volume à 100 ml.

Appliquer le mode opératoire général (voir p. 395) en ajoutant 10 ml de la solution d'acide borique avant d'amener la solution au p_H de début de précipitation de l'hydroxyde.

Précision: 1 à 2% suivant la teneur en silice.

7. *Dosage de la silice dans la glucine contenant des fluorures*

Peser exactement environ 500 mg de glucine, finement pulvérisée, dans un creuset d'argent. Ajouter 4 g d'hydroxyde de sodium R.P. en pastilles. Fondre le mélange jusqu'à limpidité. Poursuivre la fusion pendant 15 minutes. Refroidir. Reprendre par de l'eau distillée et filtrer rapidement (filtre rapide). Recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 250 ml contenant environ 100 ml d'eau distillée. Laver soigneusement le filtre avec de l'eau distillée chaude. Refroidir la fiole et compléter le volume à 250 ml avec de l'eau distillée. Homogénéiser.

Bibliographie p. 396.

Appliquer le mode opératoire général (voir p. 391) en ajoutant 10 ml de la solution d'acide borique avant d'amener la solution au p_H de début de précipitation.

Précision: 1 à 2% suivant la teneur en silice.

DOSAGE DE LA SILICE DANS DIVERS PRODUITS

1. *Analyse des silicates*

Appliquer le mode opératoire général (voir p. 391).

Précision: 0.5%.

REMARQUE. Dans le cas où la solution contient de la silice colloïdale, on améliore les résultats en ajoutant 50 mg de fluorure de sodium R.P. par essai, avant d'acidifier. Ajouter dans ce cas 10 ml de la solution d'acide borique avant d'amener la solution au p_H de début de précipitation.

2. *Dosage de la silice dans les bauxites*

Peser exactement environ 500 mg de bauxite finement pulvérisée dans un creuset d'argent. Ajouter 4 g d'hydroxyde de sodium en pastilles. Fondre le mélange pendant 30 minutes. Refroidir. Reprendre par de l'eau distillée et filtrer rapidement (filtre rapide). Recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 250 ml contenant environ 100 ml d'eau distillée. Laver soigneusement le résidu avec de l'eau distillée chaude. Refroidir la fiole, et compléter le volume à 250 ml. Homogénéiser.

Appliquer le mode opératoire général (voir p. 391).

Précision: 1% (pour une teneur en silice de 2 à 4%).

3. *Dosage de la silice dans l'ilménite*

Même mode d'attaque que dans le cas des bauxites en utilisant 10 g d'hydroxyde de sodium en pastilles.

Précision: 2%.

REMARQUE. L'attaque par l'hydroxyde de sodium, telle que nous la décrivons, est complète. Nous avons vérifié que le dosage colorimétrique concorde avec le dosage gravimétrique habituel.

RÉSUMÉ

Nous décrivons une méthode de dosage de la silice par colorimétrie du silicomolybdate.

Nous avons fixé les conditions opératoires pour que les quantités importantes de silice puissent être dosées à 0.5% près.

Nous avons appliqué la méthode à l'analyse des composés riches en silice et au dosage de la silice dans les composés fluorés.

Bibliographie p. 396.

SUMMARY

A method is described for the colorimetric determination of silica as silicomolybdate.

Conditions have been established for determining major amounts of silica with an accuracy of about 0.5 %.

The method has been applied to the analysis of compounds rich in silica and for the determination of silica in compounds containing fluorine.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung von Kieselsäure als Silicomolybdat wurde beschrieben. Die Arbeitsbedingungen zur Bestimmung bedeutender Mengen von Kieselsäure mit einer Genauigkeit von 0.5 % wurden festgelegt. Die Methode wurde auf die Analyse von kieselsäurereichen Verbindungen und auf die Bestimmung der Kieselsäure in fluorhaltigen Verbindungen angewendet.

BIBLIOGRAPHIE

[1] G. N. Cade, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17 (1945) 372.
[2] O. P. Case, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16 (1944) 309.
[3] K. A. Vassiliev et O. D. Barinova, *Zavodskaya Lab.*, 8 (1939) 916.
[4] H. W. Knudson, C. Juday et V. W. Meloche, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 12 (1940) 270.
[5] R. J. Robinson et H. J. Poor, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 8 (1936) 455.
[6] M. C. Schwartz, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 6 (1934) 364.
[7] P. Urech, *Helv. Chim. Acta*, 22 (1939) 1023.
[8] H. Pinsl, *Z. Metallkunde*, 27 (1935) 107.
[9] R. Gadeau, *Ann. chim. anal.*, 19 (1937) 64.
[10] H. W. Swank et M. G. Mellon, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 6 (1934) 348.
[11] W. Stross, *Analyst*, 69 (1944) 44.
[12] B. A. Scott, *Analyst*, 67 (1942) 389.
[13] W. Steffens, *Chem. Ztg.*, 103 (1930) 996.
[14] R. G. Atkins et E. G. Wilson, *Biochem. J.*, 20 (1926) 1223.
[15] L. A. Thayer, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 3 (1931) 117.
[16] E. J. King, *Bull. soc. chim. biol.*, 12 (1930) 903.
[17] E. J. King, *J. Biol. Chim.*, 80 (1928) 25.
[18] E. J. King et C. C. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.*, 50 (1928) 2395.
[19] T. G. Thompson et H. G. Houlton, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 5 (1934) 417.
[20] Winkler, *Z. angew. Chem.*, 27 (1914) 511.
[21] W. H. Hadley, *Analyst*, 66 (1941) 486.
[22] W. H. Hadley, *Analyst*, 67 (1942) 5.
[23] J. J. Stumm, *Proc. Am. Soc. Test. Mater*, 44 (1944) 749.
[24] W. H. Hadley, *Analyst*, 70 (1945) 43.
[25] J. A. Brabson, I. W. Harwey, G. E. Maxwell et O. A. Schaeffer, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16 (1944) 705.
[26] W. T. Schrenk et W. H. Ode, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1 (1929) 201.
[27] L. T. Kurtz, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14 (1942) 191.
[28] J. A. Brabson, H. C. Mattraw, G. E. Maxwell, A. Darrow et M. F. Needham, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 504.
[29] I. P. Alimarin et V. S. Zverev, *Mikrochemie*, 22 (1937) 89.
[30] Tartakovski, *Legkie Metal.*, 3 (1936) 24.

Reçu le 16 décembre 1948

DETERMINATION OF THE WATER CONTENT OF FOODS

II. INDIRECT DETERMINATION OF WATER IN POTATO STARCH BY MEANS OF PHOSPHORUS PENTOXIDE AS A REFERENCE METHOD AND IN SERIAL ANALYSIS

by

J. H. VAN DE KAMER AND MISS N. F. JANSEN
Central Institute for Nutrition Research T.N.O., Utrecht (Netherlands)

INTRODUCTION

In the preceding general article on the indirect determination of water content[4], the ultimate conclusion was that it is impossible to outline an indirect method suitable for the estimation of the water content of all raw materials. Judging each individual specimen on its own merits, therefore, the investigator applies that method which, on theoretical grounds, he considers best calculated to produce a value most nearly approximating the true water content. While this may have considerable value as a reference method, it is inexpedient for practical purposes.

The well-known PREGL method of drying over P_2O_5 in vacuo[3] has proved to be a very satisfactory reference method for many raw materials, provided the drying temperature be properly related to the nature of the material; in many instances it has, moreover, been found to be a useful routine method.

Since no detailed description of the method is to be found in the literature, the procedure, as provisionally standardized in the Netherlands for the estimation of the water content of potato starch[7], may conveniently be dealt with in this article.

The principle of this test is the elimination of water from the sample in an atmosphere virtually deprived of all moisture by the presence of P_2O_5. Desiccation is accelerated by working in vacuo.

DESCRIPTION OF THE METHOD

Apparatus

A balance, weighing with an accuracy of 1 mg;

4 porcelain or aluminium weighing boats length about 7 cm, diameter 1.5 cm as shown in Fig. 1.

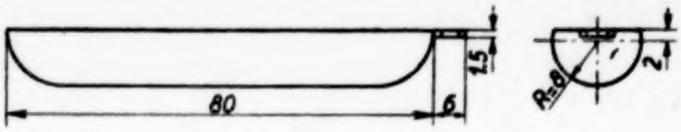


Fig. 1

2 thick-walled glass drying tubes with ground stopper; greased with refined petrolatum, Fig. 2;

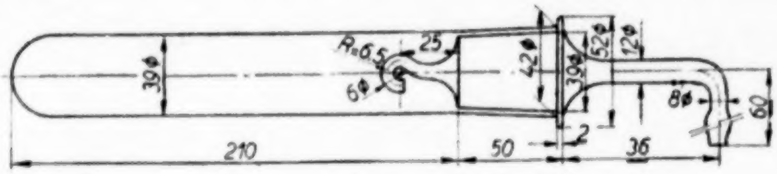


Fig. 2

1 vacuum pump (*e.g.*, water-jet vacuum pump);

1 drying oven adjusted at 75° C with openings and clips by means of which half the drying vessel can be kept outside the oven; see Fig. 3;

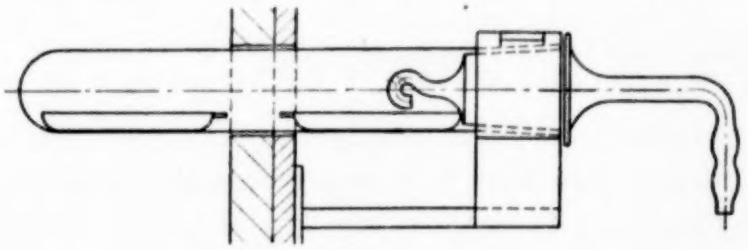


Fig. 3

1 piece of strong copper wire hooked at one end;

4 weighing vessels with ground stopper, Fig. 4.

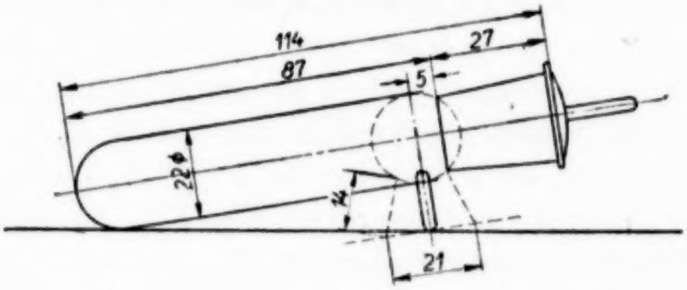


Fig. 4

Reagent

Phosphorus pentoxide, A.R.

Procedure

Place the empty porcelain weighing boat inside the weighing vessel, close it with a glass stopper and determine its weight (a grams). Then fill the boat with the substance to be dried, insert it into the weighing vessel, close it with the glass stopper and weigh again (b grams).

With the aid of the copper wire work the filled weighing boat to the hinder part

References p. 404.

of the drying tube and place a second porcelain boat filled with P_2O_5 in front of it. Close the drying tube and push it halfway into the drying oven so that the boat containing the substrate shall be heated, whereas the P_2O_5 container remains outside the oven. Evacuate to a pressure of 10 to 20 mm Hg. Leave the drying tube in the oven for some hours and then supply fresh P_2O_5. After a drying period of about 16 hours take the tube out of the oven and let it cool down. Then release the vacuum by admitting air slowly, remove the boat containing P_2O_5 and transfer the other boat to the weighing vessel as quickly as possible, close it immediately and weigh (c grams).

Repeat this drying process for 6 hours (c′ grams).

If $c–c' < 1.5$ mg, desiccation is considered to be complete. If $c–c' > 1.5$ mg, repeat the operation until two successive weighings differ by less than 1.5 mg.

Calculation

The percentage water content is equal to: $$W = \frac{b - c'}{b - a} \cdot 100$$

Remarks

1. Care must be taken to prevent the grease on the tube-grounds from contaminating the dishes when slipped into and out of the tube. It is therefore advisable to cover the greased parts with a strip of paper before passing the boats over them.

2. When releasing the vacuum, air must be admitted *slowly*, otherwise the dried substrate may be blown out of the boat. It appeared to be unnecessary to dry the air first, as any moisture it contains is extracted from it by the P_2O_5 before it reaches the substrate.

EXACTNESS AND ACCURACY

In order to verify the exactness and accuracy of this method, we determined the water content of $BaCl_2.2\,H_2O$, since MOSSEL[2] had shown that this hydrate — originally introduced by SCHMIDT[5] — has many advantages as a reference substance for water content determinations. The results are given in Table I.

TABLE I

THE WATER CONTENT OF $BaCl_2.2H_2O$ (14·74% OF H_2O) BY THE STANDARD METHOD AT 75° C

Hydrate (g)	Loss of Water in % after varying drying periods (days)				
	2½	3½	4	5	6
3·2466	14·74	14·70	14·73	—	—
3·2452	14·74	14·70	14·73	—	—
4·4238	—	—	14·75	14·73	14·73
3·4650	—	—	14·71	14·67	14·72
3·6545	—	—	14·76	14·74	14·74

These figures demonstrate the exactness and accuracy of the method.

References p. 404.

APPLICATION OF THE METHOD TO POTATO STARCH

For the following experiments three 2.5–3 g samples of potato starch were weighed out. After establishment of constant weight at 75° C, the temperature was raised to 100° C; when at this temperature, too, the weight remained constant, the temperature was increased further, first to 120° C and then to 140° C.

The results of these experiments are summarized in Table II.

TABLE II

THE WATER CONTENT OF POTATO STARCH BY DRYING BESIDE P_2O_5 IN VACUO AT INCREASING TEMPERATURE

Time Drying	Temp. (° C)	Water Content in %		
		No. 1	No. 2	No. 3
17 hours	75	18.81	18.84	18.89
24 ,,	75	18.81	18.84	18.86
41 ,,	100	18.83	18.87	18.92
48 ,,	100	18.83	18.86	18.90
65 ,,	120	18.88	18.87	18.91
72 ,,	120	18.91	18.89	—
89 ,,	120	18.84	18.91	—
96 ,,	140	18.89	18.94	—
120 ,,	140	18.93	18.91	—
144 ,,	140	18.88	18.92	—

The P_2O_5 was renewed after 2 hours and after 17 hours of drying. After the sixth weighing, a pale yellow discoloration was clearly visible in all starch samples.

A separate drying test was carried out at 20° C and, at the same time, a triplicate determination at 75° C for checking purposes. The results are given in Table III.

TABLE III

THE WATER CONTENT OF POTATO STARCH DETERMINED BY DRYING BESIDE P_2O_5 IN VACUO AT 20° AND 75° C

Drying Time	Water Content in %				
	20° C		75° C		
	No. 1	No. 2	No. 1	No. 2	No. 3
17 hours	—	—	18.85	18.87	18.84
24 ,,	—	—	18.85	18.87	18.85
41 ,,	—	—	18.84	18.86	18.85
3 days	18.50	18.45	—	—	—
4 ,,	18.53	18.63	—	—	—
5 ,,	18.58	18.69	—	—	—
7 ,,	18.74	18.74	—	—	—
8 ,,	18.71	18.76	—	—	—
10 ,,	18.70	18.78	—	—	—
14 ,,	18.81	18.82	—	—	—
17 ,,	18.83	18.86	—	—	—
19 ,,	18.85	18.84	—	—	—

The P_2O_5 was renewed after 2 and after 20 hours of drying. From these experiments the following conclusions may be drawn:

The experiments carried out at 20° C—the lowest drying temperature—show "constant weight" after 17 days; hence the values 18.83, 18.85% and 18.86, 18.84% may be claimed as the nearest approximation to the "true" water content of the sample of potato starch.

Seeing that the results obtained at 75° C do not differ significantly from those found at 20° C, it may safely be assumed that the true water content values are obtained at 75° C.

The fact that values recorded at higher temperatures show a tendency to increase above the level found at 75° C, and the pale yellow discoloration of the desiccated potato starch indicate incipient decomposition above 75° C.

Hence, drying beside P_2O_5 at 75° C in vacuo is the most suitable reference methode for potato starch.

THE USE OF THE REFERENCE METHOD AS A ROUTINE METHOD FOR THE DETERMINATION OF THE WATER CONTENT OF POTATO STARCH

Owing to variations in the relative humidity of the surrounding air, differences of 1.7% at 75° C, 0.7% at 100° C and 0.1% at 128° C are liable to be found in the water content of starch[7]. Hence no commercially useful water content of potato starch can be determined below 128° C in a *freely ventilated* oven; indeed, even at 128° C the deviation from the true water content may be as much as 0.1%. It is therefore necessary to make the water test in a moisture-free atmosphere, or to dry the material at a temperature above 128° C. In actual practice 175° C has been found to meet the case[1]. The drawback to this latter temperature is, however, that some low grade potato starches suffer appreciable decomposition and the recorded result of the water content test is thus too high. The only alternative, then, is to dry in a moisture-free atmosphere at the highest admissible temperature, to accelerate drying. Here, too, our method can be employed to good purpose.

Our first care was to ascertain the necessary drying time at 130° C to attain "constant weight" (apart from the slight decomposition) and also whether the material of the boat, *viz.*, aluminium or porcelain, affected the result in any way.

The results of these experiments are given in Table IV. The results show that drying at 130° C is complete in one hour and that there is no noticeable difference in outcome between a porcelain and an aluminium boat, though it may be well to point out that porcelain takes a little longer to cool down.

As 3 × 1 g of P_2O_5 are required for complete drying over P_2O_5, we next tried to *economize* 2 × 1 g of P_2O_5 by previously drying the material in a freely ventilated oven. To do this we left the boat of weighed potato starch in the weighing

TABLE IV

DETERMINATION OF THE TIME NEEDED TO DRY POTATO STARCH AT 130° C TO CONSTANT WEIGHT IN PORCELAIN AND IN ALUMINIUM BOATS

Drying time at 130° C (h)	Water Content in %	
	Porcelain Boat	Aluminium Boat
0.5	18.77	18.81
1	18.84	18.93
2	18.85	18.88
3	18.92	18.90

The P_2O_5 was renewed after 15 min and again after 30 min.

vessel, placing the latter, open, in a freely ventilated oven of the required temperature. After the proper drying time the vessel was removed from the oven, the boat was carefully withdrawn from the vessel and placed in the vacuum drying tube. The procedure is then as described on page 2. The results of this experiment are given in Table V.

TABLE V

THE WATER CONTENT OF POTATO STARCH DETERMINED BY DRYING BESIDE P_2O_5 IN VACUO AT 130° C AFTER PRELIMINARY DRYING IN A FREELY VENTILATED OVEN AT 100° C AND 130° C

Preliminary Drying Time at 100° C in min	Preliminary Drying Time at 130° C in min	Water expelled by Preliminary Drying in %	Drying Time over P_2O_5 in vacuo at 130° C in min	Water Content in %
15	—	4.3	45	18.64
30	—	5.7	30	18.86
45	—	11.2	15	18.83
—	15	9.9	45	18.37 18.64
—	30	14.4	30	18.81
—	45	16.9	15	18.89
—	30	—	20	18.75 18.87
—	30	—	30	18.90 18.89
—	30	—	40	18.86 18.91

It is evident from these figures that P_2O_5 can be economized without disadvantage by preliminary drying; nor does it complicate the procedure, since all that is required is to transfer the samples from the oven to the vacuum tube instead of renewing the P_2O_5. The material may conveniently be dried preliminarily in the same tube as that which contains the boat of potato starch when it is weighed.

It is clear from the results that the final value is reached after the material has been dried preliminarily for 30 minutes at 130° C and then for 30 minutes beside P_2O_5 in vacuo, likewise at 130° C.

References p. 404.

The method thus applied produces quick, satisfactory results and at the same time minimizes the consumption of P_2O_5.

Finally, steps were taken to verify the reproducibility of the reference and the routine method.

All the following series of tests were carried out by one of us, each series on a different day. The results are given in Table VI.

TABLE VI

THE WATER CONTENT OF POTATO STARCH ACCORDING TO THE REFERENCE METHOD AND THE ROUTINE METHOD

Method	Reference Method (Drying beside P_2O_5 in vacuo at 75° C)		Routine Method (Preliminary Drying at 130° C, followed by Drying beside P_2O_5 in vacuo at 130° C)					
Series	I	II	I			II		
Percentage Water Content	18.85	18.81	18.78	18.82	18.84	18.80	18.83	18.88
	18.86	18.81	18.80	18.83	18.84	18.80	18.83	18.88
	18.87	18.81	18.80	18.83	18.85	18.80	18.84	18.88
	18.87	18.84	18.81	18.83	18.87	18.81	18.85	18.88
	18.87	18.85	18.81	18.83	18.89	18.82	18.86	18.89
	18.88	18.85	18.81	18.83	18.91	18.82	18.87	18.90
	18.90	18.86	18.82	18.83	18.91	18.82	18.87	18.91
	18.91	18.87						
Number of Determinations . .	8	8	21			21		
Extreme Values	18.85–18.91	18.81–18.91	18.78–18.91			18.80–18.91		
Arithmetic Mean	18.88	18.84	18.84			18.85		
Standard Deviation σ $\sqrt{\frac{(x-x')^2}{n-1}}$	0.02	0.02	0.03			0.04		

SUMMARY

A description is given of the method of PREGL for the determination of the water content of potato starch with the aid of P_2O_5 in vacuo at 75° C. Its exactness and accuracy are verified with $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ as reference substance.

Results obtained with this method do not show a significant deviation from "true" water values: hence, the method may be generally used as a reference method.

An outline is then given of the procedure by which the method may be utilized as a routine method, *viz.*, by combining preliminary drying in a freely ventilated oven at 130° C for half an hour with desiccation beside P_2O_5 in vacuo at 130°, again for half an hour.

Finally, both the reference method and the routine method are put to the test of reproducibility and are found to produce satisfactory check values.

RÉSUMÉ

On donne une description de la méthode de PREGL, pour le dosage de l'eau dans l'amidon de pomme de terre, à l'aide de P_2O_5, dans le vide, à 75° C. Son exactitude et sa précision sont vérifiées par $BaCl_2.2H_2O$ comme substance de référence.

Les résultats obtenus sont satisfaisants et permettent d'utiliser ce procédé comme méthode de référence.

On propose un procédé pour des analyses en série, combinant le séchage dans un four ventilé à 130° pendant 30 minutes avec un séchage sur P_2O_5 dans le vide à 130°, également pendant 30 minutes.

Enfin, la méthode de référence ainsi que la méthode pour les analyses en série ont été soumises à un essai de reproductibilité et ont donné des résultats satisfaisants.

ZUSAMMENFASSUNG

Die PREGL'sche Methode zur Bestimmung des Wassergehaltes von Kartoffelstärke mit Hilfe von P_2O_5 im Vakuum bei 75° wurde beschrieben und ihre Genauigkeit mit Hilfe von $BaCl_2.2H_2O$ als Vergleichssubstanz geprüft.

Die mit dieser Methode erzielten Ergebnisse zeigen keine bedeutende Abweichung von den "wahren" Wasserwerten: die Methode kann daher allgemein als Vergleichsmethode angewendet werden.

Eine Arbeitsvorschrift für Reihenanalysen wird umrissen; man trocknet zuerst in einem ventilierten Ofen bei 130° C und dann in Gegenwart von P_2O_5 im Vakuum bei 130° C und zwar je eine halbe Stunde.

Die Vergleichsmethode und die Routineprobe für Reihenanalysen geben gut reproduzierbare Werte.

REFERENCES

[1] S. H. MEIHUIZEN, *Chem. Weekblad*, 25 (1928) 494–495.
[2] D. A. A. MOSSEL, *Thesis*, Utrecht 1949, in the press.
[3] F. PREGL, *Z. anal. Chem.*, 40 (1901) 781–785.
[4] J. F. REITH, D. A. A. MOSSEL, AND J. H. v. D. KAMER, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 359–369
[5] E. A. SCHMIDT UND R. SCHMIDT, *Z. ges. Getreidew.*, 29 (1942) 70–73.
[6] E. H. VOGELENZANG, *Chem. Weekblad*, 19 (1922) 251–252.
[7] *Verslag van de Commissie Vochtgehalte Aardappelmeel, Verslag. Landbouwk. Onderzoek*, 54 (1948) in the press.

Received July 10th, 1948

STUDIES IN THE ANALYTICAL CHEMISTRY OF SODIUM

I. FLUOALUMINIC ACID AND FLUOFERRIC ACID AS REAGENTS FOR SODIUM

by

E. BATES AND R. BELCHER
Department of Chemistry, The University, Aberdeen (Scotland)

The reagents normally used for the detection and determination of sodium are potassium dihydrogen antimonate, potassium dihydroxytartrate, caesium bismuth nitrite and the double uranyl acetate reagents containing zinc, magnesium, nickel, copper, manganese, or cobalt. By far the most effective of these reagents are the double uranyl acetate reagents. Caesium bismuth nitrite and potassium dihydroxytartrate are unstable and less sensitive, and the former reagent is too expensive for more than occasional use. Potassium dihydrogen antimonate is the least sensitive, although it is the usual standby in qualitative analysis.

Some other reagents have been recommended, but critical studies of their properties have yet to be made. Since it is desirable that their properties should be investigated further and, if possible, extended to quantitative work, particularly since uranium salts are now unobtainable, an examination has been made of the reactions of these less common reagents for sodium.

Fluoaluminic acid was recommended as a reagent for sodium by WILKES[1] in 1909. He prepared the reagent by treating aluminium hydroxide with hydrofluoric acid in a platinum dish for two days. An equal volume of saturated copper or nickel acetate was added to reduce the hydrogen ion concentration, since neither of these cations yielded precipitates with the reagent. After boiling and filtering the mixture, an equal volume of 50% ethanol was added. WILKES claimed that his reagent would detect 1 part of sodium in 20000. Potassium and ammonium did not yield precipitates, but lead, silver, and the alkaline earths formed insoluble compounds.

WILKES also studied the effect of substituting related elements for the aluminium. By replacing the aluminium hydroxide by ferric hydroxide, a reagent was obtained which gave a light brown precipitate with sodium. Beryllium and chromic hydroxide did not form reagents which precipitated sodium. It is stated in the paper that the quantitative applications of the reagent were to be examined,

References p. 408.

but we were not able to trace any record of such experiments, nor could we find any reference to later work in which this reagent was used.

Our own findings show that whilst the reagent will differentiate between sodium and potassium within certain limits, the reaction is not very sensitive.

When fluoaluminic acid was added to solutions containing 4 mg of sodium per ml or more, positive results were obtained. Below this concentration it was impossible to detect sodium. Potassium dihydrogen antimonate will detect sodium down to a concentration of 1 mg per ml[2]; in ethanolic solution it will detect 0.25 mg per ml.

Fluoaluminic acid does not give an immediate positive reaction with potassium at a concentration of 20 mg per ml, but a small precipitate appears after leaving the solution overnight.

Because of the poor sensitivity the quantitative applications of the reagent were not investigated.

Fluoferric acid proved to be even less sensitive. At a concentration of 10 mg per ml of sodium the test failed.

EXPERIMENTAL

Aluminium hydroxide, which had been air-dried, was added to hydrofluoric acid in a platinum dish. More aluminium hydroxide was added when the previous amount had dissolved completely in the acid. The mixture was allowed to stand for one week. Further addition of aluminium hydroxide were made during this time until no more dissolved. An equal volume of a solution of saturated copper acetate was added and the mixture boiled and filtered. An equal volume of 50% ethanol was added to the filtrate.

Some esterification occurred, for after standing for a short period the reagent smelt strongly of ethyl acetate. This did not appear to vitiate the properties of the reagent for the same results were obtained with fresh reagent and samples which had been prepared for several days.

Fluoferric acid was prepared similarly but ferric hydroxide was substituted for the aluminium hydroxide.

The tests were made by adding varying amounts of reagent (usually an equal volume) to 1.5 ml of a solution of sodium or potassium chloride. It was found that either the test solution or the reagents had to be hot otherwise the precipitate was gelatinous.

Six different preparations of each reagent were made. The test at each concentration was done between 10 and 20 times. The same results were obtained in every case.

The results of these tests are included in the following tables.

TABLE I

THE REACTION OF FLUOALUMINIC ACID WITH SODIUM AND POTASSIUM CHLORIDES

Test Solution ml	Na present mg	K present mg	Reagent ml	Result
1.5	30.0	—	1.5	Immediate precipitate
1.5	15.0	—	1.5	Id.
1.5	7.5	—	1.5	Turbidity after 5 min increasing to small precipitate on standing
1.5	6.0	—	1.5	Id.
1.5	6.0	—	4.5	Id.
1.5	3.0	—	1.5	No precipitate even after standing overnight
1.5	3.0	—	3.0	Id.
1.5	3.0	—	6.0	Id.
1.5	—	30.0	1.5	Very small precipitate after standing overnight
1.5	—	15.0	1.5	No precipitate after standing overnight

TABLE II

THE REACTION OF FLUOFERRIC ACID WITH SODIUM AND POTASSIUM CHLORIDES

Test Solution ml	Na present mg	K present mg	Reagent ml	Result
1.5	30.0	—	1.5	Faint light brown precipitate after shaking for 5 min. Increased on standing
1.5	15.0	—	1.5	No precipitate even after standing overnight
1.5	15.0	—	4.5	Id.
1.5	—	30.0	1.5	Id.

This communication consists of a portion of a thesis submitted by ERIC BATES in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science, London University.

SUMMARY

Fluoaluminic acid and fluoferric acid have been examined as reagents for the detection of sodium. Fluoaluminic acid fails to give a positive reaction at a concentration of less than 4 mg of sodium per ml. Fluoferric acid fails to give a positive reaction at a concentration of 10 mg of sodium per ml. Although the reagents will differentiate between sodium and potassium at favourable concentrations neither is sufficiently sensitive to recommend as a test for sodium.

References p. 408.

AMERICAN AVIATION, INC.
ENERGY RESEARCH LIBRARY

RÉSUMÉ

L'acide fluoalumique et l'acide fluoferrique ont été étudiés en vue de leur utilisation comme réactifs inférieure à sodium. L'acide fluoaluminique ne donne plus de réaction avec le sodium à une concentration inférieure à 4 mg par ml, et l'acide fluoferrique, à une concentration de 10 mg de sodium par ml. Bien que ces 2 réactifs permettent de différencier le sodium du potassium, leur sensibilité n'est pas suffisante pour pouvoir les recommander.

ZUSAMMENFASSUNG

Fluoraluminiumsäure und Fluoreisensäure wurden als Reagens für den Nachweis von Natrium geprüft. Fluoraluminiumsäure gibt keine positive Reaktion wenn die Natriumkonzentration geringer ist als 4 mg pro ml; für Fluoreisensäure liegt diese Grenzkonzentration bei 10 mg pro ml. Obwohl diese beiden Reagentien zwischen Natrium und Kalium zu unterscheiden erlauben, so sind sie doch nicht genügend empfindlich, um als Probe auf Natrium empfohlen werden zu können.

REFERENCES

[1] W. A. R. WILKES, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 15 (1909) 17.
[2] I. M. KOLTHOFF, *Pharm. Weekblad*, 60 (1923) 1251.

Received January 5th, 1949

STUDIES IN THE ANALYTICAL CHEMISTRY OF SODIUM

II. RESORCINOL SULPHONIC ACID AS A REAGENT FOR SODIUM

by

E. BATES AND R. BELCHER

Department of Chemistry, The University, Aberdeen (Scotland)

Resorcinol sulphonic acid has been recommended by BARRETO[1] as a qualitative and quantitative reagent for sodium. The original paper was not available in Britain and details of the method could only be obtained from an abstract.

BARRETO recommends that tests be made by adding to a 20% solution of the salt to be tested, 25 ml of the reagent for each gram of salt present. The precipitate is allowed to stand for 30 min. and filtered and washed successively with the reagent, ethanol and ether. It is then dried and weighed. Although potassium produces a similar precipitate, it is readily soluble in excess of the reagent.

It appears from the foregoing that a fairly concentrated test solution must be used. This may not be convenient in practice, especially if small amounts of sodium are to be subjected to the test. For example, if 8 mg of sodium were present—an amount readily detected or determined by the zinc uranyl acetate method—in the form of sodium chloride, it would be necessary to dissolve the salt in 0.1 ml of water to obtain approximately the stipulated 20% solution. The amount of reagent to be added to this amount of sodium chloride would be 0.5 ml and thus it would be necessary to apply micro-filtration methods for a quantity of sodium which can be filtered by the normal procedure when the conventional reagents are used. There is no indication in the abstract which ions interfere other than potassium.

We have examined the reagent under the more usual conditions of precipitation, but it is not very sensitive. The minimum amount of sodium which could be detected was 10 mg per ml of test solution. This represents roughly a 2.5% solution of sodium chloride as distinct from the 20% solution stipulated by BARRETO. On the other hand, a considerable excess of reagent over and above that stipulated for the amount of salt present, had to be added to obtain a positive reaction. It is also possible that precipitation is not complete under these conditions. Presumably if concentrations less than 10 mg per ml have to be detected, reduction of the volume of the test solution would enable a positive test to be obtained.

However, a solution containing 1 mg of sodium would have to be reduced to 0.1 ml and it would not be easy to see a faint white precipitate in such a volume.

Potassium, magnesium, and lithium did not interfere with the test, but because of the poor sensitivity the reagent cannot be recommended for the detection of sodium, although it works satisfactorily under the conditions proposed by BARRETO. It is possible that some improvement might result by the use of a purer reagent. With BARRETO's method of preparation some unchanged resorcinol and free sulphuric acid will probably be present and may have an inhibitory action on the test.

EXPERIMENTAL

The reagent was prepared by the method described by BARRETO.

100 g of resorcinol were heated with 500 g of concentrated sulphuric acid at 120° C during 1 hour. The mixture was then cooled to 30° C, 500 g of crushed ice added and stirred until all the ice melted.

Tests were carried out by adding various amounts of the reagent to 2 ml portions of the test solution which contained varying amounts of sodium ion.

The results are included in Table I.

TABLE I

THE REACTION OF RESORCINOL SULPHONIC ACID WITH SODIUM, POTASSIUM, MAGNESIUM, AND LITHIUM CHLORIDES

Test soln ml	Na^+ present mg	K^+ present mg	Li^+ present mg	Mg^{+2} present mg	Reagent ml	Result
2	—	160	—	—	2	No precipitate
2	—	—	160	—	2	id.
2	—	—	—	160	2	id.
2	160	—	—	—	2	Immediate white precipitate
2	40	—	—	—	2	After 1 min vigorous shaking slight precipitate. Increased on standing
2	40	—	—	—	4	After 1 min vigorous shaking appreciable precipitate formed
2	20	—	—	—	2	No precipitate after standing 20 min
2	20	—	—	—	4	id.
2	20	—	—	—	6	id.
2	20	—	—	—	8	Turbidity after 5–10 min increased on standing to appreciable precipitate
2	16	—	—	—	8	No precipitate after standing 20 min
2	16	—	—	—	10	id.
2	16	—	—	—	12	id.
5	16	—	—	—	16	id.

This communication consists of a portion of a thesis submitted by ERIC BATES in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science, London University.

SUMMARY

Resorcinol sulphonic acid has been examined as a reagent for the detection of sodium. The minimum concentration at which a positive test could obtained was 10 mg of sodium per ml. Potassium, lithium, and magnesium ions do not precipitate under the conditions of the test, but the reaction is not sufficiently sensitive to be recommended as a test for sodium.

RÉSUMÉ

L'acide résorcinol sulfonique a été étudié en vue de son utilisation comme réactif du sodium. On peut déceler jusqu'à 10 mg de sodium par ml. Les ions du potassium, du lithium et du magnésium ne précipitent pas dans les conditions de l'essai, mais la réaction n'est pas assez sensible pour être recommandée pour la recherche du sodium.

ZUSAMMENFASSUNG

Resorcinsulfonsäure wurde als Reagens auf Natrium untersucht. Es können bis zu 10 mg Natrium pro ml nachgewiesen werden. Kalium- Lithium- und Magnesiumionen werden under den beschriebenen Versuchsbedingungen nicht gefällt, aber die Reaktion ist nicht genügend empfindlich um zum Nachweis von Natrium empfohlen werden zu können.

REFERENCES

[1] A. Barreto, *Rev. chim. ind.* (*Rio de Janeiro*), 5 (1936) 416.

Received January 17th, 1949

STUDIES IN THE ANALYTICAL CHEMISTRY OF SODIUM

III. 6:8-DICHLOROBENZOYLENE UREA AS A REAGENT FOR SODIUM

by

E. BATES AND R. BELCHER

Department of Chemistry, The University, Aberdeen (Scotland)

6:8-Dichlorobenzoylene urea has been recommended as a qualitative reagent for sodium by SHEIBLEY[1]. Earlier, SHEIBLEY AND TURNER[2] had recommended the corresponding dibromo compound, but the difference in solubilities of the potassium and the sodium salts was not sufficiently marked to allow the two to be easily differentiated. SHEIBLEY's results are included in Table I. The present paper describes a critical examination which we have made of SHEIBLEY's reagent. The sensitivity of the test for sodium has been re-determined, and the reactions with some metals other than the alkali metals have been examined. The quantitative applications of the reagent have been also investigated.

TABLE I

THE REACTIONS OF THE POTASSIUM COMPOUND OF 6:8-DICHLOROBENZOYLENE UREA WITH VARIOUS IONS (SHEIBLEY)

Equal Volumes of Test Solution and Reagent mixed

Salt	Molarity	Result
NaCl	0.5	Immediate heavy white precipitate
NaCl	0.2	Precipitate after 10 minutes
NaCl	0.1	Precipitate within 1 h later becoming voluminous
NaCl	0.05	Trace of precipitate 4 h or later
RbCl	1.0	Like 0.1 M NaCl
CsCl	1.0	No precipitate
NH_4Cl	1.0	Precipitates free 6:8-dichlorobenzoylene urea

Our tests on the sensitivity of the reaction agree fairly well with those obtained by SHEIBLEY, but the reagent is not to be recommended, for it gives precipitates with solutions of potassium salts even at low concentrations. This was found to be due to hydrolysis and formation of free 6:8-dichlorobenzoylene urea, and not to precipitation of the potassium compound, for the precipitate yielded no residue when ashed with sulphuric acid. SHEIBLEY does not appear to have examined the reactions of his reagent with solutions containing potassium.

In the first series of tests, we used a reagent having the composition recommended by SHEIBLEY, prepared by dissolving 0.05 g of 6:8-dichlorobenzoylene urea and 0.1 g of potassium hydroxide in 10 ml of water. This is referred to as Reagent I. The results obtained are included in Table II. Calcium, magnesium and aluminium give precipitates with the reagent. Later tests, using solutions of potassium and sodium hydroxides as the test solutions, showed that free hydroxide has an inhibitory effect on the formation of the precipitate (Table III); on the other hand, unless an excess of potassium hydroxide is present, the free compound precipitates on standing because of hydrolysis. Tests were undertaken to find the minimum amount of potassium hydroxide which must be present to prevent

TABLE II

THE REACTIONS OF THE POTASSIUM COMPOUND OF 6:8-DICHLOROBENZOYLENE UREA WITH VARIOUS IONS (REAGENT I)

Test Soln ml	Na^+ mg	K^+ mg	Li^+ mg	NH_4^+ mg	Mg^{+2} mg	Ca^{+2} mg	Al^{+3} mg	Reagent ml	Result
1	23	—	—	—	—	—	—	1	Immediate white crystalline precipitate
1	11	—	—	—	—	—	—	1	Immediate white crystalline precipitate
1	6	—	—	—	—	—	—	1	Precipitate after 5 min
1	3	—	—	—	—	—	—	1	Precipitate after 30 min
1	1	—	—	—	—	—	—	1	Few crystals overnight
1	—	39	—	—	—	—	—	1	Precipitate after 6 min
1	—	20	—	—	—	—	—	1	Slight precipitate after 15 min
1	—	10	—	—	—	—	—	1	Slight precipitate after 30 min
1	—	2	—	—	—	—	—	1	Few crystals overnight
1	—	—	7	—	—	—	—	1	No precipitate overnight
1	—	—	—	18	—	—	—	1	White precipitate of free compound
1	—	—	—	—	24	—	—	1	Immediate white precipitate
1	—	—	—	—	—	40	—	1	Immediate white precipitate
1	—	—	—	—	—	10	—	1	Immediate white precipitate
1	—	—	—	—	—	1	—	–	Immediate white precipitate
1	—	—	—	—	—	—	27	–	Immediate white precipitate

this hydrolysis. The results are included in Table IV. The most suitable composition of the reagent appears to be 0.05 g of 6:8-dichlorobenzoylene urea and 0.025 g of potassium hydroxide in 5 ml of water (Reagent II). The theoretical amount of potassium hydroxide required by 0.05 g of 6:8-dichlorobenzoylene urea is 0.01212 g. Further tests were carried out with the new reagent which showed it to be slightly more sensitive than the original reagent and that precipitation with potassium salts occurred slightly less readily. However, the interference of potassium is still sufficiently marked to make the reagent of little value as a test for sodium.

TABLE III

THE REACTIONS OF THE POTASSIUM COMPOUND OF 6:8-DICHLOROBENZOYLENE UREA WITH SODIUM AND POTASSIUM HYDROXIDES

Test Soln ml	Na (as NaOH) mg	K (as KOH) mg	Reagent ml	Result
1	23	—	1	Crystals formed in 3 min
1	12	—	1	Crystals formed in 9 min
1	6	—	1	Crystals formed in 12 min
1	3	—	1	Few crystals formed in 30 min
1	—	39	1	No precipitate after 30 min

TABLE IV

SOLUBILITY OF 6:8-DICHLOROBENZOYLENE UREA IN POTASSIUM HYDROXIDE SOLUTION

Wt of 6:8-Dichlorobenzoylene urea	Wt of KOH g	Vol. of water	Result
0.05	0.09	10	No precipitate on cooling
0.05	0.09	5	Precipitate on cooling
0.05	0.06	10	No precipitate on cooling
0.05	0.06	5	Precipitate on cooling
0.05	0.03	10	No precipitate on cooling
0.05	0.03	5	No precipitate on cooling
0.05	0.025	5	No precipitate on cooling
0.05	0.020	5	Precipitate on cooling

Since lithium salts in a fairly high concentration had produced no precipitates with the reagent (Table II) it was thought that a more satisfactory reagent might be prepared by substituting lithium hydroxide for the potassium hydroxide. Reagents containing various amounts of lithium hydroxide were prepared and the precipitates produced when these were added to solutions containing varying amounts of sodium, were recovered and weighed. To ensure that the reagent did not interfere by hydrolysing on standing, a definite volume of each lithium reagent was allowed to stand for the same period as the determinations and was examined just prior to the filtration. Hydrolysis occurred only with the reagent containing the least amount of lithium. The recoveries were very poor. They were low in every case and bore little resemblance to the required figures. The highest values were obtained with the reagent containing the least amount of lithium, but this was due in part to hydrolysis of the reagent. It is evident from these results, which are included in Table VI, that precipitation is incomplete.

From the results of this critical examination, 6:8-dichlorobenzoylene urea cannot be recommended as a reagent for sodium.

TABLE V

THE REACTIONS OF THE POTASSIUM COMPOUND OF 6:8-DICHLOROBENZOYLENE UREA WITH SODIUM AND POTASSIUM (REAGENT II)

Test Soln ml	Na^+ mg	K^+ mg	Reagent ml	Result
1	23	—	1	Immediate precipitate
1	12	—	1	Immediate precipitate
1	6	—	1	Precipitate in 2 min
1	—	50	1	Heavy precipitate after few sec
1	—	39	1	Slight precipitate after 10 min increased on standing
1	—	20	1	Slight precipitate after 1 h increased on standing
1	—	5	1	Crystals after 4 h

TABLE VI

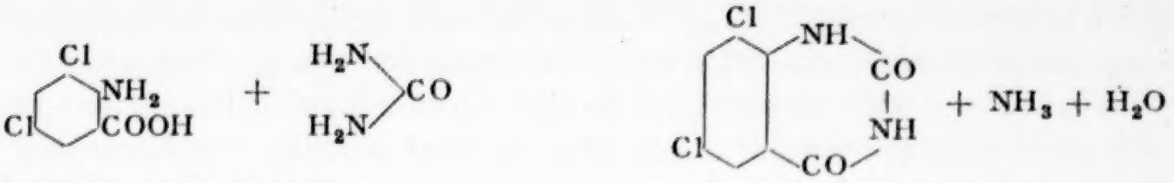
RECOVERY OF SODIUM AFTER PRECIPITATION BY THE LITHIUM COMPOUND OF 6:8-DICHLOROBENZOYLENE UREA

LiOH g	6:8-Dichlorobenzoylene urea	Amt. Na^+ mg	Vol. of Test. Soln ml	Wt of ppt (g)		Blank
				Required	Found	
0.5	0.25	11.5	0.5	0.29	0.016	Clear
0.25	0.25	11.5	0.5	0.29	0.091	Clear
0.15	0.25	11.5	0.5	0.29	0.210	Ppt.
0.5	0.25	5.75	0.5	0.145	0.005	Clear
0.25	0.25	5.75	0.5	0.145	0.036	Clear
0.15	0.25	5.75	0.5	0.145	0.091	Ppt.

EXPERIMENTAL

Preparation of 6:8-Dichlorobenzoylene urea

The compound was prepared by the method described by SHEIBLEY, 3:5-dichloranthranilic acid being synthesised by treating anthranilic acid hydrochloride with sulphuryl chloride. 6:8-Dichlorobenzoylene urea was prepared by fusing 3:5-dichloroanthranilic acid with urea.



Preparation of the reagents

A suitable aliquot of standard potassium hydroxide solution was added to a weighed amount of dichlorobenzoylene urea and made up to the required volume with water. The mixture was boiled until the compound dissolved and allowed to cool.

Tests were carried out by adding 1 ml of reagent to 1 ml of the test solution in a test-tube. When precipitation did not occur immediately the test-tube was shaken vigorously for 1 min, allowed to stand, and the time required for the first signs of precipitation noted.

Tests with the lithium reagent

0.25 g amounts of 6:8-dichlorobenzoylene urea were treated with suitable aliquots of a standard solution of lithium hydroxide and the solution made up to 50 ml and boiled until the organic compound dissolved. 40 ml of this reagent were added to 0.5 ml of the test solution containing sodium, and the mixture was allowed to stand overnight. The remaining 10 ml of the reagent was kept as a control to note if hydrolysis occurred during the same standing time as the precipitate. The precipitates were filtered on sintered glass crucibles, washed with water and dried to constant weight at 110° C.

This communication consists of a portion of a thesis submitted by ERIC BATES in partial fulfilment of the requirements for the degree of Master of Science, London University.

SUMMARY

6:8-Dichlorobenzoylene urea has been examined as a reagent for sodium. The reagent cannot be recommended for this purpose. Precipitation is incomplete and the reagent tends to hydrolyse so that it is impossible to differentiate sodium in the presence of potassium.

RÉSUMÉ

La 6:8-dichlorobenzoylène-urée a été examinée comme réactif du sodium, mais elle ne peut pas être recommandée. La précipitation est incomplète et le réactif tend à s'hydrolyser; il est impossible de distinguer le sodium en présence de potassium.

ZUSAMMENFASSUNG

6.8-Dichlorobenzoylen-harnstoff wurde als Reagens auf Natrium geprüft, kann aber nicht empfohlen werden. Die Fällung ist unvollständig, das Reagens neigt zur Hydrolyse und es ist nicht möglich Natrium in Gegenwart von Kalium zu bestimmen.

REFERENCES

[1] F. E. SHEIBLEY, *J. Org. Chem.*, 9 (1938) 414.
[2] F. E. SHEIBLEY AND D. P. TURNER, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 4918.

Received January 17th, 1949

MACRO ET SEMIMICRO RECHERCHE DES ALCOOLS EN PRÉSENCE D'AUTRES DISSOLVANTS AU MOYEN DU COMPLEXE VANADIUM OXINE

par

F. BUSCARONS, J. L. MARÍN ET J. CLAVER

Laboratoire de Chimie Analytique de l'Université, Barcelone (Espagne)

Dans un travail antérieur publié dans cette revue[1] nous avons décrit une nouvelle réaction spécifique des alcools, ayant lieu aussi lorsque, dans leur molécule, coexistent les fonctions éther ou cétone. Cette réaction est basée sur la coloration rouge qu'ils produisent avec le complexe organo-vanadique résultant de l'addition d'une solution aqueuse de vanadate d'ammonium à une solution légèrement acétique d'oxyquinoléine.

Dans ledit travail, nous nous sommes limités à constater sa spécificité, et nous avons donné les résultats obtenus en travaillant avec les espèces chimiques isolées.

Nous avons pensé que l'intérêt analytique de la réaction serait plus grand, si elle était applicable à des mélanges d'alcools et d'autres composés organiques ou avec de l'eau, cas très fréquents dans l'analyse organique générale et dans l'analyse appliquée. Afin de connaître ces possibilités, nous avons essayé la réaction en déterminant sa sensibilité dans ses mélanges et, dans l'impossibilité d'étudier tous les cas possibles, nous avons fait des recherches sur les cas se présentant dans la pratique:

I. Recherche des alcools en présence d'autres dissolvants organiques d'application technique (éthers, esters, hydrocarbures, cétones, dérivés halogénés, etc., . . .)

II. Recherche des alcools dans les mélanges hydroalcooliques de concentration analogue, ou plus dilués que ceux résultant de la distillation des mélanges eau et alcools.

Les résultats obtenus ont été excellents, comme on peut le voir dans la partie expérimentale. La limite de dilution pour le cas I est de 2.5–1.5%, et la plus petite quantité d'alcool décelable à cette dilution est à peu près de 0.0075 ml. La limite de dilution pour le cas II est de 5–2.5% et la plus petite quantité d'alcool décelable est de 0.0075 ml. (Dans le cas de mélanges hydroalcooliques, la technique de la réaction a été légèrement modifiée. On ajoute, en plus du réactif, un dissolvant non-polaire benzène ou trichloréthylène, de façon que le volume de dissolvant organique soit à peu près égal à celui de la couche aqueuse).

Bibliographie p. 421.

On atteint des sensibilités qui permettent l'emploi de la réaction aussi bien pour la macro que pour la semi-micro-analyse. Dans ce dernier cas, l'analyse s'effectue dans une micro-éprouvette.

Nous croyons que ces deux techniques peuvent offrir quelques avantages sur les méthodes déjà existantes, puisqu'il s'agit d'un essai spécifique, rapide, non perturbé par la présence d'eau et facile à exécuter, même dans l'échelle semi-micro, contrairement à la plus grande partie des méthodes couramment employées pour la recherche du OH alcoolique (réaction avec sodium métallique, formation d'esters et réaction avec l'isocyanate de phényle), essais qui exigent un milieu anhydre et qui ne sont pas spécifiques, puisqu'ils sont produits non seulement par le OH alcoolique, mais aussi avec le OH phénolique et avec quelques formes énoliques d'aldéhydes, cétones, etc. . . . (la réaction de formation d'esters avec du chlorure de méta ou para-nitrobenzoyle, en milieu aqueux, offrant quelques défauts avec les alcools supérieurs, n'est pas très recommandable pour la semi-micro-analyse).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

D'après ce qui précède les essais suivants ont été réalisés:

I. Détermination de la dilution limite dans des mélanges d'alcools avec des dissolvants organiques.

Ib. Quantité d'alcool la plus petite, décelable dans des dissolvants organiques.

IIa. Détermination de la dilution limite dans des liquides hydroalcooliques.

IIb. Quantité d'alcool la plus petite décelable dans des liquides hydroalcooliques.

Les résultats obtenus sont indiqués dans les tableaux suivants:

TABLEAU Ia

DÉTERMINATION DE LA DILUTION LIMITE DANS DES MÉLANGES ALCOOLS ET DISSOLVANTS ORGANIQUES

Alcool	Dissolvant	Dilution limite d'alcool	Vitesse de développement	Couleur
Méthanol	Benzène	2.5 %	10 min	Rouge clair
Ethanol	,,	5 %	5 ,,	,,
Butanol	,,	5 %	10 ,,	,,
Alcool amylique .	,,	5 %	5 ,,	,,
Méthanol	Trichloréthylène	2.5 %	4 min	Rouge clair
Ethanol	,,	2.5 %	8 ,,	,,
Butanol	,,	1.25 %	9 ,,	,,
Alcool amylique .	,,	1.25 %	5 ,,	,,
Méthanol	Acétone	3.75 %	10 min	Rouge clair
Ethanol	,,	5 %	10 ,,	,,
Butanol	,,	3.75 %	7 ,,	,,
Alcool amylique .	,,	5 %	12 ,,	,,

TABLEAU Ib

QUANTITÉ D'ALCOOL LIMITE DÉCELABLE DANS DES DISSOLVANTS ORGANIQUES

Alcool	Dissolvant	Vol. solution d'essai	Contenu d'alcool	Vitesse de développement	Couleur
Méthanol	Benzène	0.5 ml	0.015 ml	6 min	Rouge clair
Ethanol	,,	0.250 ,,	0.0075 ,,	2 ,,	,,
Isopropanol	,,	0.250 ,,	0.0075 ,,	3 ,,	,,
Butanol	,,	0.250 ,,	0.0075 ,,	2 ,,	,,
Alcool amylique	,,	0.250 ,,	0.0075 ,,	2 ,,	,,
Méthanol	Trichloréth.	0.5 ml	0.015 ml	4 min	Rouge clair
Ethanol	,,	0.250 ,,	0.0075 ,,	3 ,,	,,
Isopropanol	,,	0.250 ,,	0.0075 ,,	2 ,,	,,
Butanol	,,	0.050 ,,	0.0015 ,,	2 ,,	,,
Alcool amylique	,,	0.250 ,,	0.0075 ,,	2 ,,	,,

TABLEAU IIa

DÉTERMINATION DE LA DILUTION LIMITE DANS DES LIQUIDES HYDROALCOOLIQUES

Alcool	Dissolvant ajouté	Dilution limite	Vitesse de développement	Couleur
Méthanol	Benzène	2.5 %	7 min	Rouge clair
Ethanol	,,	1.5 %	8 ,,	,,
Isopropanol . . .	,,	2.5 %	10 ,,	,,
Méthanol	Trichloréthylène	3.75 %	8 min	Rouge clair
Ethanol	,,	5 %	8 ,,	,,
Isopropanol . . .	,,	2.5 %	8 ,,	,,

TABLEAU IIb

QUANTITÉ LIMITE DÉCELABLE DANS DES LIQUIDES HYDROALCOOLIQUES

Alcool	Dissolvant ajouté	Vol. solution d'essai	Contenu d'alcool	Vitesse de développement	Couleur
Méthanol	Benzène	0.250 ml	0.0075 ml	5 min	Rouge clair
Ethanol	,,	0.250 ,,	0.0075 ,,	5 ,,	,,
Isopropanol	,,	0.250 ,,	0.0075 ,,	5 ,,	,,

NOTES

1. On observe que pour des mélanges avec du trichloréthylène, la sensibilité de l'essai est plus grande. Les résultats ainsi obtenus sont légèrement meilleurs que ceux trouvés lorsqu'on emploie du benzène ou de l'acétone.

Bibliographie p. 421.

2. Les valeurs indiquées pour la dilution limite et pour la vitesse de développement ont été choisies (parmi les nombreuses valeurs obtenues) comme plus convenables pour que la coloration soit produite en un temps déterminé. De plus grandes sensibilités ont été obtenues dans plusieurs cas, en attendant longtemps le développement de la couleur rouge.

3. Quelle que soit la concentration, au bout de 24 heures les colorations sont sensiblement les mêmes.

4. La vitesse de développement et l'intensité de la coloration observées pour un même alcool, dans les essais à différentes dilutions, sont pratiquement indépendantes de la quantité d'alcool total. En dosant les réactifs, il a pu être observé que celles-là sont seulement fonction de la concentration d'alcool dans le mélange hydroalcoolique.

5. Il faut remarquer l'uniformité des résultats pour les différents alcools essayés.

TECHNIQUE DE L'ESSAI

a) Recherche d'alcools dans un mélange de dissolvants organiques

On ajoute à 3–5 ml du dissolvant à essayer 0.5–1 ml de solution aqueuse de vanadate d'ammonium contenant 20–30 mg de vanadium par litre et, ensuite, une solution à 2.5% d'oxyquinoléine dans l'acide acétique à 6%, jusqu'à complète précipitation du vanadate. (Le volume des réactifs aqueux ajoutés doit être plus petit que celui du liquide à analyser).

On abandonne 5 à 15 minutes, en agitant de temps en temps, et l'on examine avec une bonne lumière, s'il se produit la coloration rouge clair caractéristique des alcools.

L'essai semi-micro se réalise dans un micro-tube, avec 0.5 ml, ou avec une plus petite quantité de solution à analyser, et on ajoute les quantités de réactif nécessaires.

Dans ces deux techniques, il ne faut pas ajouter trop de réactif, car il se produirait un précipité très abondant qui, ne pouvant être dissous par la solution à analyser, masquerait la couleur rouge clair.

b) Recherche d'alcools dans des liquides aqueux

Les essais macro et semi-micro s'effectuent exactement de la même facon que dans le cas précédent, sauf qu'avant d'ajouter les réactifs, on additionne benzène ou trichloréthylène en quantité légèrement supérieure au volume de la solution aqueuse à analyser. Il faut que le volume de dissolvant organique ajouté soit légèrement supérieur à celui de la solution aqueuse.

Il faut au préalable essayer le dissolvant utilisé afin de vérifier qu'il est exempt d'alcool.

En ce qui concerne l'excès de réactifs, il faut se reporter à ce qui a été dit pour le cas A.

Bibliographie p. 421.

RÉSUMÉ

On a poursuivi l'étude de la réaction proposée antérieurement par les auteurs pour la recherche d'alcools avec le complexe vanadium-oxine.

Cette réaction a été appliquée à leurs mélanges avec d'autres dissolvants organiques ou à leurs distillats hydroalcooliques (très courants dans l'analyse organique). La limite de dilution pour le premier cas est de 1.5–2.5 % et pour le second de 2.5–5 %; la plus petite quantité d'alcool décelable est de 0.0075 ml dans les deux cas.

L'essai, dont on décrit la technique, est applicable aussi bien à l'échelle macro qu'à la semimicro.

SUMMARY

The study of the reaction formerly proposed by the authors for the qualitative investigation of alcohols with the vanadio-oxine complex, has been continued.

It has been applied to the investigation of these in their mixtures with other organic solvents, or in their hydroalcoholic distillations, which are the most common cases of organic analysis. The limit of dilution in the first case is of 1.5 to 2.5 %, and in the second case 2.5 to 5 %; the minimum amount of alcohol recognizable is, in both cases, of 0.0075 ml.

The reaction, of which we describe the technique, is applicable both in macro and semimicro scale.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird die Erforschung der von den Verfassern vorher vorgeschlagenen Reaktion für die qualitative Untersuchung von Alkoholen mit dem Vanadium-Oxychinolin Komplex fortgesetzt.

Diese Methode wurde angewandt zur Bestimmung von Alkoholen in ihren Mischungen mit anderen organischen Lösungsmitteln und in den hydroalkoholischen Destillaten, welche die geläufigsten Fälle der organischen Analysen darstellen.

Die Verdünnungsgrenze für den ersten Fall liegt zwischen 1.5–2.5 %, für den zweiten zwischen 2.5–5 %. Die kleinste Menge des erkennbaren Alkohols ist in beiden Fällen 0.0075 ml.

Die beschriebene Methode ist sowohl bei Makro- als auch bei Semimikro-Analysen anwendbar.

BIBLIOGRAPHIE

F. BUSCARONS, J. L. MARÍN ET J. CLAVER, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 310.

Reçu le 21 février 1949

SUR LA STABILITÉ DE QUELQUES COMPLEXES ORGANIQUES DES ÉLÉMENTS DES QUATRIÈME ET CINQUIÈME GROUPES DU SYSTÈME PÉRIODIQUE

I. OXALATES, CITRATES ET TARTRATES DE Ti, Zr ET Th

par

M. HAÏSSINSKY ET YANG JENG-TSONG

Institut du Radium, Paris (France)

Les éléments des groupes IVa et Va du système périodique, Ti, Zr, Th, Nb, Ta et Pa sont caractérisés par la forte tendance de leurs sels à s'hydrolyser en solution aqueuse. Seul, le thorium est suffisamment électropositif pour donner des sels relativement peu hydrolysables. Cet élément se distingue encore davantage par son fluorure insoluble, tandis que pour tous les autres éléments mentionnés, HF est pratiquement le seul acide minéral qui permet de les maintenir en solution même à un p_H élevé (et même en l'absence de sels alcalins, tel que Na_2SO_4 qui forme des complexes solubles avec les sulfates de titane, zirconium, etc.). Par contre, tous ces éléments forment des complexes solubles avec plusieurs anions organiques, notamment avec les ions oxalique, tartrique et citrique.

La question de la stabilité de ces complexes présente un intérêt certain, non seulement en vue de la connaissance de la nature chimique si réfractaire de ces éléments, mais encore du point de vue analytique. Plusieurs d'entre eux sont notamment employés depuis longtemps comme entraîneurs, en radiochimie, de Pa et de ses isotopes et, plus récemment, des transuraniens. Ces éléments sont utilisés ou utilisables avec succès dans les analyses chromatographiques. Par suite de ces considérations nous avons étudié la stabilité des complexes indiqués relativement aux alcalis, en déterminant le p_H de leurs précipitations sous diverses conditions, particulièrement en fonction de la concentration de l'anion complexant, dont l'accroissement pourrait faire augmenter la stabilité du complexe.

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

Les complexes ont toujours été préparés par dissolution de l'hydroxyde, fraîchement précipité et soigneusement lavé, dans une solution aqueuse de l'acide

Bibliographie p. 427.

correspondant, de concentration déterminée. Par addition très lente de très petites gouttelettes, *à l'ébullition*, d'une solution de NaOH ou de NH_4OH, nous avons observé le commencement de formation d'un trouble persistant, mais à peine perceptible*. L'hydroxyde de thorium n'étant pas soluble dans l'acide oxalique, il a été directement dissous dans une solution d'oxalate de sodium ou d'ammonium à p_H 5 ou 6. Après refroidissement, le p_H des solutions a été mesuré avec une électrode de verre.

La reproductibilité des mesures est très satisfaisante pour les solutions concentrées en anions, tandis que pour les solutions diluées elle est moins bonne (voir courbes), sans doute par suite de la tendance des précipités à rester à l'état colloïdal. A côté des fortes concentrations en anions, on est limité dans le cas des oxalates, par la solubilité peu élevée des sels alcalins.

Il est difficile d'obtenir des résultats bien reproductibles par précipitation à la température ordinaire, par suite de la nécessité d'attendre parfois très longtemps le début de formation du précipité. Ici encore, les conclusions quantitatives concernant les solutions diluées en anions sont probablement entachées d'erreurs, difficiles à évaluer.

Chaque expérience a été réalisée sur 25 ml de solutions relativement très diluées en cations centraux: 17 mg de Zr (7.5 millimol/litre), 6.8 de Ti (6 millimol/l), 46 de Th (8 millimol/l). Nous avons donc opéré toujours, même pour les solutions les plus diluées en anions, en présence d'un grand excès de ceux-ci. *Les résultats* dont nous allons rendre compte *sont uniquement valables pour les conditions indiquées*. Pour d'autres rapports cations/anions, les conclusions pourraient être très différentes. C'est ainsi, par exemple, que le thorium, à la concentration indiquée, ne précipite pas en solution tartrique par NaOH, même en grand excès, tandis que d'après les expériences non publiées de l'un de nous, faites en collaboration avec MM. MELANDER ET PULLMAN, le comportement du système Th-acide tartrique-NaOH est beaucoup plus compliqué, et suivant les rapports de concentrations des 3 composants, on peut avoir précipitation, redissolution vraie ou colloïdale**.

Notons enfin qu'il est préférable d'effectuer les précipitations avec des alcalis concentrés: avec les solutions diluées, les précipités se forment beaucoup plus difficilement et on note des p_H erronés, beaucoup trop élevés.

Titane, oxalate. Les p_H des précipitation par NaOH et NH_4OH sont donnés par les courbes A et B de la Fig. **1**: ils sont légèrement plus élevés avec l'ammoniaque, résultat qui se retrouve avec les autres oxalates que nous avons étudiés. La résistance du complexe à l'hydrolyse croît, comme on pouvait s'y attendre, avec la concentration de $C_2O_4^{-2}$. En faisant varier celle-ci de 1 à 5% (de 80 à 400 millimol/l), le p_H de la précipitation par la soude passe de 4.9 à 5.6 (à 6.0, si la décomposition est faite par l'ammoniaque). Pour une concentration oxalique de 4%, la précipitation n'est complète qu'au p_H 9.2; aux p_H intermédiaires, les solutions présentent un aspect colloïdal. A la température ordinaire, les p_H de précipitation sont un peu plus élevés (d'une unité environ), mais comme nous l'avons dit, les résultats sont alors moins réguliers.

---

* Si la purification des produits, notamment des hydroxydes de Zr et Ta, n'est pas suffisante, ceux-ci contiennent une légère impureté qui précipite par l'ion oxalique aux p_H voisins de 3. Elle est éliminée, si la purification est faite par fusion au bisulfate et par une hydrolyse consécutive.

** Voir aussi BRITTON ET BATRICK[1].

Bibliographie p. 427.

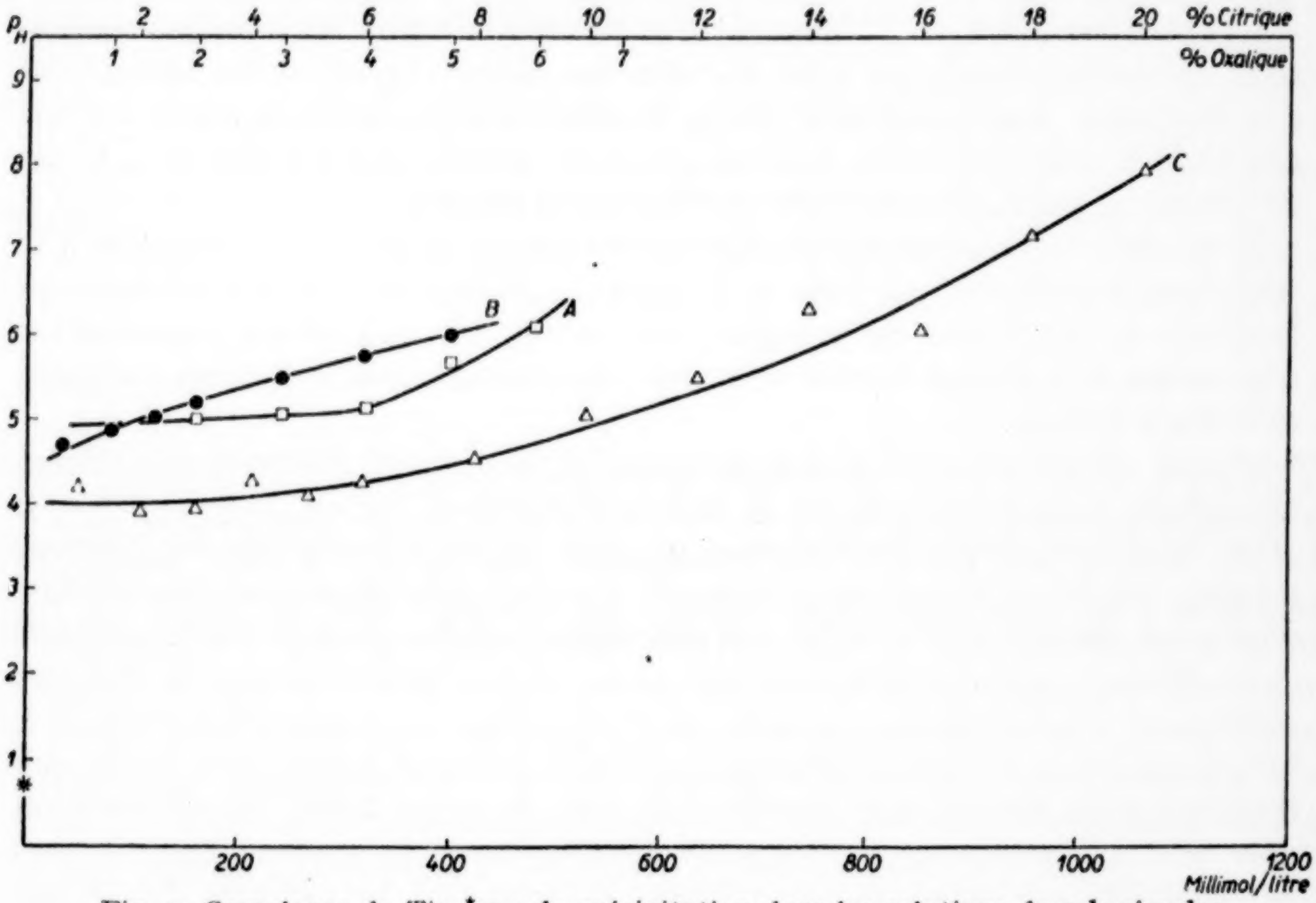


Fig. 1. Complexes de Ti; * p_H de précipitation dans les solutions de sels simples

Citrate. La variation du p_H du début de la précipitation par la soude avec la concentration citrique est donnée par la courbe C. Le citrate de sodium étant beaucoup plus soluble que l'oxalate, nous avons pu pousser ici l'examen de l'influence de concentration jusqu'à 18% (954 millimol/l). La stabilité du complexe, déterminée par le début de la précipitation, croît considérablement avec la concentration de l'anion à partir d'une certaine valeur de celle-ci (300 millimol/l environ). La fin de la précipitation, par contre, ne semble pas en dépendre: p_H 9.25 pour 8%, 9.05 pour 18%.

Le citrate de titane ne précipite par NH_4OH, ni à l'ébullition, ni à froid, quelle que soit la concentration du réactif, tout au moins pour une concentration de Ti de 6 millimol/l et une concentration de $C_6O_7H_8$, égale ou supérieure à 1%.

Tartrate. Le tartrate de titane ne précipite pas par NaOH ou KOH, ni par NH_4OH (6 millimol/l Ti, de 1 à 10% $C_4H_6O_6$).

Bibliographie p. 427.

Zirconium, Oxalate. Les courbes se rapportant aux complexes de zirconium sont données dans la Fig. 2. L'oxalate précipite par NaOH (courbe A) ou NH_4OH (courbe B) aux p_H plus élevés que celui de Ti. Il semble qu'à partir d'une concentration oxalique voisine de 3%, on atteint un palier, où le p_H ne varie plus (7.9 environ avec l'ammoniaque). Pour une concentration oxalique de 4% la précipitation est complète au p_H 9.8. A la température ordinaire elle commence à un p_H un peu plus élevé qu'à l'ébullition (8.4 pour les fortes concentrations d'oxalate d'ammonium). L'augmentation de la concentration de Zr dans un rapport 3 : 1 (c'est-à-dire à 22 millimol/l) fait diminuer le p_H du début de la précipitation de 0.2 à 0.3 unité.

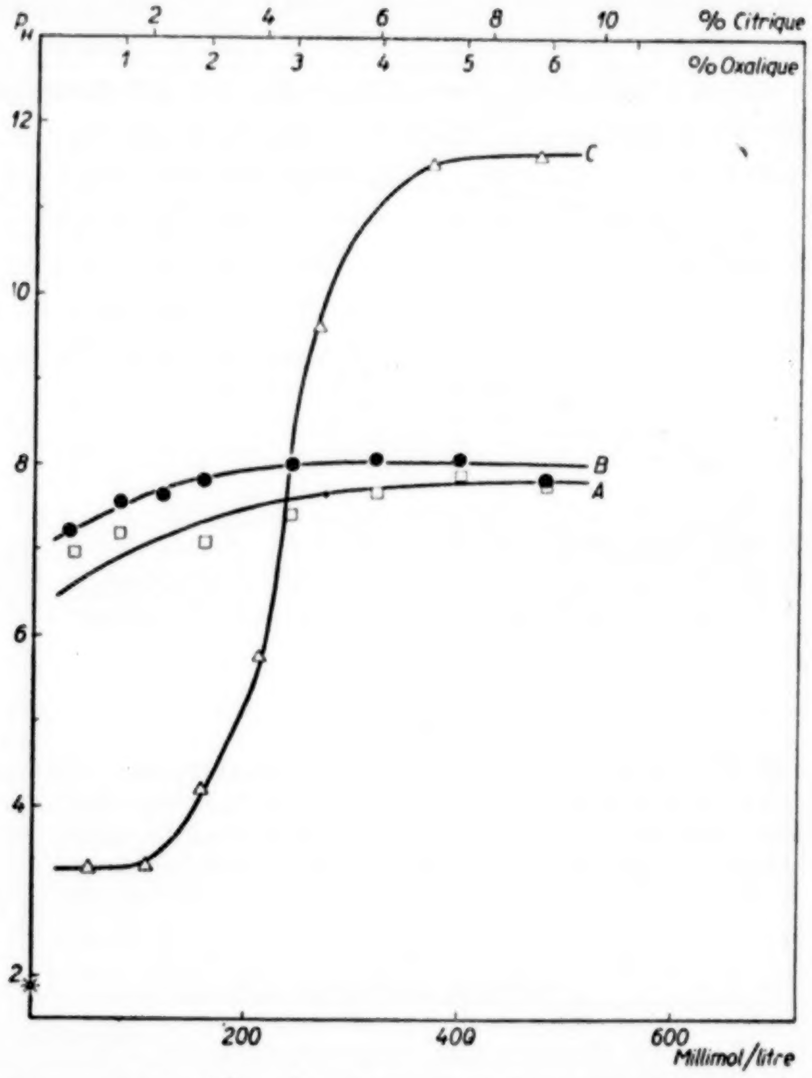


Fig. 2. Complexes de Zr; * p_H de précipitation dans les solutions des sels simples

L'addition de grandes quantités de NH_4Cl (jusqu'à 1 g à 25 ml) ne modifie pas le p_H de la précipitation. Par contre, NaCl en quantités suffisantes, provoque une cristallisation de $Na_2C_2O_4$ et l'hydroxyde commence à précipiter à un p_H correspondant à la concentration réelle de la solution en oxalate.

Bibliographie p. 427.

Citrate et tartrate. Le citrate de zirconium ne précipite par l'ammoniaque ni à chaud ni à froid. Les tartrates ne précipitent ni par l'ammoniaque ni par la soude (concentration $C_4H_6O_6$ de 1 à 4%). D'après la courbe C de précipitation du citrate par NaOH on peut conclure que, suivant la concentration des ions citriques, ceux-ci forment avec le zirconium deux complexes de stabilité différente. Pour une concentration citrique de 8%, la précipitation est complète au p_H 11.6.

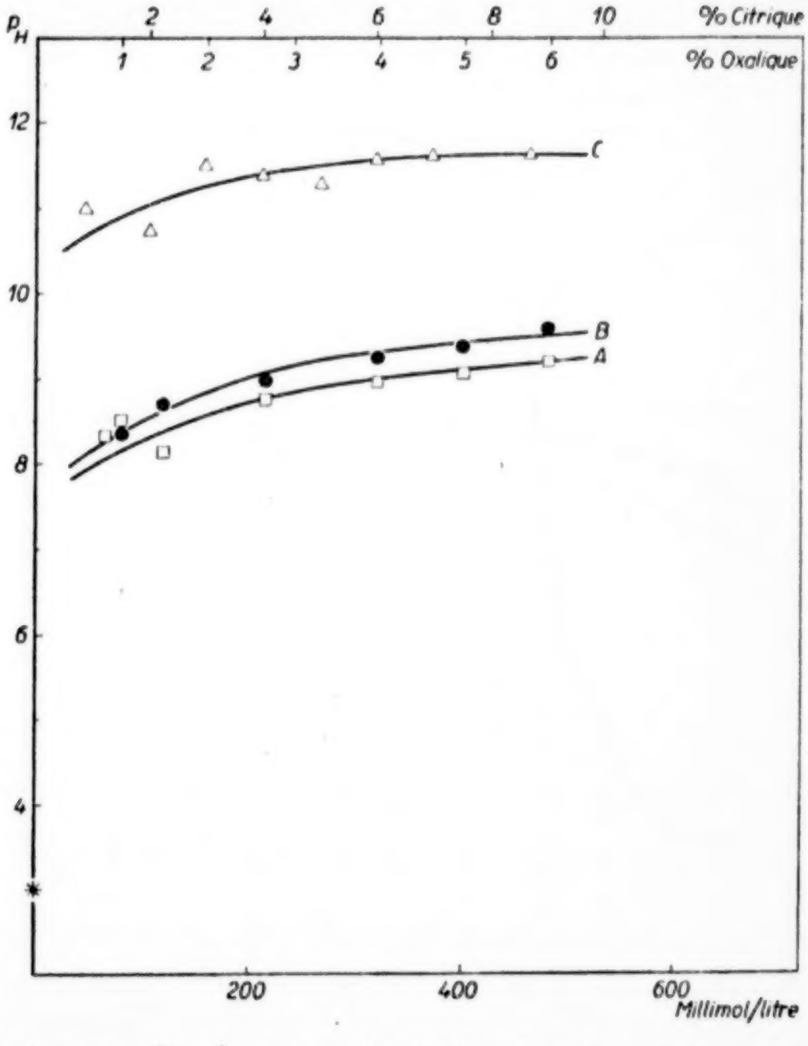


Fig. 3. Complexes de Th; * p_H de précipitation dans les solutions de sels simples

Complexes de Thorium. La Fig. 3 relative à ces complexes montre que l'hydrolyse visible de l'oxalate commence ici aux p_H encore plus élevés que pour celui de zirconium. Le citrate est encore plus stable. La précipitation complète de l'oxalate se produit au p_H 9.7 (pour une concentration oxalique de 4%), celle du citrate au p_H 11.4 (concentration citrique de 8%), c'est-à-dire pratiquement au même p_H que le début de la précipitation. Le citrate ne précipite pas par l'ammoniaque; le tartrate ni par ce réactif ni par NaOH ou KOH (pour une concentration tartrique égale ou supérieure à 1%).

Bibliographie p. 427.

CONCLUSIONS

Nos expériences montrent que du point de vue de la stabilité: tartrates > citrates > oxalates. La stabilité supérieure du citrate relativement à l'oxalate ne se manifeste cependant dans le cas du titane qu'aux fortes concentrations de l'anion. D'autre part, tout au moins pour les oxalates: Th > Zr > Ti (pour les citrates: Th $\approx$ Zr > Ti).

D'après la règle d'ABEGG ET BODLÄNDER[2], la stabilité des complexes varie, pour un anion donné, en sens inverse de l'électroaffinité de l'atome central. L'électroaffinité des éléments que nous avons examinés croît dans l'ordre: Ti < Zr < Th. On devrait donc s'attendre à ce que la stabilité des oxalates complexes varie dans l'ordre inverse. La contradiction entre cette conclusion et les faits expérimentaux pourrait s'expliquer par l'insolubilité des hydroxydes qui croîtrait plus rapidement de Th à Ti que la stabilité des oxalates. Il est bon néanmoins de faire remarquer que l'hydrolyse ne peut pas être considérée comme un critère sûr de la stabilité relative de complexes, lorsqu'elle conduit à la formation d'une phase solide.

RÉSUMÉ

On a déterminé les p_H de précipitation, par la soude et l'ammoniaque, des oxalates et des citrates de Ti, Zr et Th, en fonction de la concentration de l'anion. Aux concentrations voisines de 7 millimol/l du métal, les tartrates ne précipitent pas par ces deux réactifs. L'ordre de stabilité des complexes est: tartrates > citrates > oxalates; Th > Zr > Ti.

SUMMARY

The values of the p_H of precipitation of the oxalates and citrates of Ti, Zr and Th by caustic soda or ammonia as a function of the concentration of the anion have been determined. At a concentration of the metal of about 7 millimol/l the tartrates are not precipitated by these two reagents. The order of stability of the complexes is as follows: tartrates > citrates > oxalates; Th > Zr > Ti.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Werte des p_H, bei denen die Oxalate und Citrate von Ti, Zr und Th durch Natronlauge oder Ammoniak gefällt werden, wurde in Funktion der Konzentration des Anions bestimmt. Bei einer Konzentration des Metalls von ungefähr 7 Millimol/l werden die Tartrate durch diese beiden Reagentien nicht gefällt. Die Stabilität der Komplexe nimmt in dieser Reihenfolge ab: Tartrate > Citrate > Oxalate; Th > Zr > Ti.

BIBLIOGRAPHIE

[1] H. BRITTON AND BATRICK, *J. Chem. Soc.*, (1933) 5.
[2] ABEGG UND BODLÄNDER, *Z. anorg. Chem.*, 20 (1899) 453.

Reçu le 4 février 1949

THE SEMIMICRO DISTILLATION OF AMMONIA INTO 4% BORIC ACID SOLUTION

ACCURACY AND PRECISION OF THE METHOD

by

PAUL E. MACHEMER AND WALLACE M. McNABB

Department of Chemistry and Chemical Engineering, University of Pennsylvania, Philadelphia Pennsylvania (U.S.A.)

An investigation was carried out to determine the phosphorus content of ammonium phospho-molybdate indirectly from the ammonia content. By careful control of conditions a constant ratio of ammonia to phosphorus can be obtained[3]. After filtering the yellow precipitate the filter paper containing the precipitate was placed in a distillation flask and the ammonia distilled into 4% boric acid solution, after which it was titrated with standard acid using methyl red indicator as given by WAGNER[5]. In the course of this investigation it was important to know the accuracy and precision of the semimicro-method for the distillation of ammonia, of which no data can be found in the literature. The method and results are given based on pure ammonium chloride as a standard.

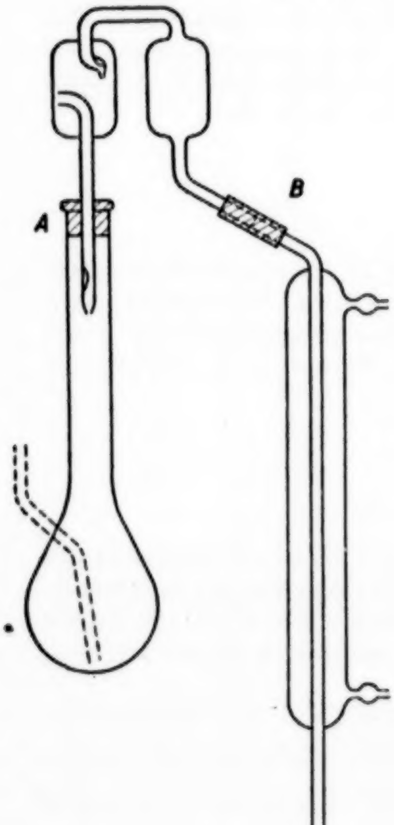


Fig. 1

APPARATUS

The apparatus consisted of a 100 ml Kjeldahl distillation flask connected by a rubber stopper to a double trap designed to prevent carry-over of caustic and also accidental suck-back of distillate. The trap was connected by rubber tubing to a 20 cm condenser equipped with a delivery tube containing eight holes 0.08 mm in diameter as described by MILLER[2]. Standard 125 ml Erlenmeyer flasks were used as receivers.

During the course of the investigation the apparatus was modified to eliminate

References p. 432.

rubber connections and to permit steam distillation. A standard taper 24/40 ground glass joint replaced the rubber stopper at A and a 12/5 ball and socket joint replaced the rubber tubing at B (Fig. 1). Due to occasional leakage at the ball and socket joint the latter was eventually replaced by glass tubing. For the steam distillation a delivery tube of 5 mm Pyrex glass was introduced into the distillation flask as indicated by the dotted lines in Fig. 1.

REAGENTS

Ammonium chloride. Purified by Dr. E. C. WAGNER of this laboratory by double precipitation from an aqueous solution using c.p. ethyl alcohol and pure hydrogen chloride gas. The product, after drying, gave no residue on ignition. Standard solutions were prepared by weight.

Boric acid solution. 40 g c.p. boric acid per liter of solution.

Methyl red. 0.3 g per liter of 95% ethyl alcohol.

Hydrochloric acid. Approximately 0.1 N hydrochloric acid was standardized against sodium carbonate using methyl red indicator. The 0.02 N hydrochloric acid solution used in the titration was prepared by dilution of this standard acid with carbon dioxide free water.

Water. Distilled from an alkaline permanganate solution in a one and one-half liter Pyrex still equipped with vapour vent and a block tin condenser.

PROCEDURE

Ten milliliters of a 4% boric acid solution were placed in the 125 ml Erlenmeyer flask and the flask raised until the delivery tube projected beneath the surface of the boric acid. According to SCALES AND HARRISON[4] 1 ml of 4% boric acid solution will retain the equivalent of 7.3 mg of ammonium chloride. A measured volume of the ammonium chloride solution was pipetted into the distillation flask and an excess of 10% sodium hydroxide carefully poured down the side of the flask, after which the trap and condenser unit were immediately attached to the flask. Distillation was continued until 25 ml of distillate had been collected. The ammonia was then titrated with standard hydrochloric acid using methyl red as indicator.

DISCUSSION

Analytical results are summarized in Table I. The experiments are divided into three series depending on the distillation apparatus used.

In Series I all determinations were made in standard apparatus. 10 ml of 10% sodium hydroxide were added to the distillation flask and 10 ml of 4% boric acid were placed in the receiver. The ammonia was titrated with 0.02 N hydrochloric acid.

TABLE I

Series	No. of Det'ns	Theor. NH_4Cl mg	NH_4Cl found			Avg. dev. mg (a)	Stand.dev. mg (b)	Avg. error % (c)
			max. mg	min mg	avg. mg			
I	9	39.58	39.64	39.29	39.55	0.09	0.12	— 0.08
II	14	15.45	15.51	15.30	15.43	0.06	0.06	— 0.13
III	17	38.61	38.79	38.45	38.67	0.07	0.10	+ 0.16

a) Average deviation $= \frac{\Sigma \mid d_a \mid}{n}$ where n is the number of observations and d_a is the difference between the individual observation and the arithmetic mean

b) Standard deviation $= \sqrt{\frac{\Sigma d^2_a}{n}}$

c) Average error was computed as the percentage deviation of the arithmetic mean from the theoretical value

In Series II the determinations were made in an all glass apparatus with a ball and socket joint between the trap and condenser. The ammonia was titrated with 0.02 N hydrochloric acid. Eight of the determinations were made with one piece of 9 cm Whatman 42 filter paper in the distillation flask. Eight blank determinations showed that the ammonium chloride equivalent of one piece of filter paper averaged 0.15 mg. The average deviation of these eight determinations was 0.06 mg and the standard deviation was 0.06 mg.

In Series III the ball and socket joint was eliminated and the ammonia was steam distilled. A 0.05 N hydrochloric acid solution was used in the titration. The average deviation of eleven determinations otherwise duplicating Series I was 0.07 mg and the standard deviation was 0.09 mg. Three determinations with an average deviation of 0.10 mg were made using only 5 ml of 10% sodium hydroxide in the distillation flask. Three determinations with an average deviation of 0.07 mg were made with one piece of filter paper present. Fifteen milliliters of 10% caustic were necessary to prevent frothing. The positive average error indicates overtitration of the end-point. One-half drop of 0.05 N hydrochloric acid is equivalent to 0.07 mg of ammonium chloride and if this small over-titration is assumed the average error becomes –0.03%.

When the distillation was accomplished over a micro burner it was necessary to add approximately 25 ml of water to the distillation flask prior to introduction of the caustic. Direct heating of the distillation flask was impossible when filter paper was present and all experiments conducted with filter paper in the distillation flask were steam distilled.

According to F. FEIGL[1] moistened litmus paper will detect 0.01 micrograms of ammonia at a concentration limit of $1 : 5 \cdot 10^6$. When this test indicated an ammonia leak in the vicinity of the ball joint the latter was eliminated as previously described.

A series of qualitative tests were made by suspending a piece of moistened litmus paper above the boric acid solution in the receiver and served to detect unabsorbed ammonia. A slight loss of ammonia occurred unless 25 ml or more of 4% boric acid solution were present in the receiver and the exit tube almost touched the bottom of the flask. The loss with 10 ml of boric acid solution in the receiver was insignificant, however, as indicated by the results given in Table I.

A qualitative test for alkali that might have been carried over mechanically during distillation was made. Forty milliliters of distillate were collected by steam distillation from 25 ml of 10% sodium hydroxide. The distillate was evaporated to dryness along with a blank of 40 ml of re-distilled water. The invisible residues were moistened and tested with litmus. No alkali was detected. A second test in which approximately 16 mg of ammonia as ammonium chloride were introduced into the distillation flask also gave a negative result.

By testing the distillate with litmus at regular intervals during distillation it was determined that steam distillation of ammonia is complete after 14 ml of distillate have been collected.

SUMMARY

1. A number of determinations of ammonia were made by the semimicro distillation of ammonia into boric acid. The average deviation, standard deviation and average errors are reported.
2. An all glass apparatus offers no advantage in accuracy over the conventional apparatus.
3. For semimicro titrations involving 7–21 mg of nitrogen, 0.02 N hydrochloric acid is to be preferred over 0.05 N acid although the end-point colour matching is more difficult.
4. A fifteen fold excess of caustic is sufficient for rapid and complete distillation of ammonia.
5. Steam distillation prevents bumping in the presence of filter paper and is more rapid than distillation by direct heating.

RÉSUMÉ

1. Un certain nombre de dosages d'ammoniac ont été faits par semimicrodistillation dans l'acide borique. Les erreurs moyennes sont indiquées.
2. Un appareil tout en verre ne donne pas une meilleure précision qu'un appareil ordinaire.
3. Pour les semimicrodosages (7–21 mg d'azote), il est plus avantageux d'utiliser de l'acide chlorhydrique 0.02 N au lieu de 0.05 N, bien que le virage soit moins net.
4. Un excès d'hydroxyde alcalin de 15 fois la quantité théorique est suffisant pour obtenir une distillation rapide et totale d'ammoniac.
5. Une distillation à la vapeur empêche les soubresauts en présence de papier filtre et est plus rapide que la distillation par chauffage direct.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Einige Ammoniakbestimmungen wurden durch Semimikrodestillation des Ammoniaks in Borsäure ausgeführt. Die durchschnittlichen Fehler werden angegeben.
2. Eine nur aus Glas bestehende Apparatur gibt keine grössere Genauigkeit als die gewöhnliche Apparatur.

References p. 432.

3. Für Semimikrotitrationen (7–21 mg Stickstoff) muss 0.02 N Salzsäure der 0.05 N Säure vorgezogen werden, obwohl dann der Farbumschlag weniger deutlich ist.

4. Ein 15-facher Überschuss an Alkali genügt um eine rasche und vollständige Destillation des Ammoniaks zu erreichen.

5. Dampfdestillation verhindert das Stossen in Gegenwart von Filterpapier und ist rascher als die Destillation durch direkte Erwärmung.

REFERENCES

[1] F. Feigl, *Qualitative Analysis by Spot Tests,* Third Edition, Elsevier Publishing Co., New York (1946) page 184.

[2] H. F. Miller, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8 (1936) 50.

[3] F. Nydahl, *Lantbruks-Högskol. Ann.*, 10 (1942) 109–208.

[4] F. M. Scales and A. P. Harrison, *Ind. Eng. Chem.*, 12 (1920) 350.

[5] E. C. Wagner, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 12 (1940) 771.

Received January 21st, 1949

FERROUS PROPYLENE DIAMINE SULPHATE
A NEW OXIDIMETRIC STANDARD

by

A. J. NUTTEN

Department of Chemistry, The University of Aberdeen (Scotland)

Although ferrous salts are used extensively as titrants in oxidimetry, none of the purely inorganic ferrous compounds can be used as a primary standard owing to the difficulty in obtaining a product of sufficient purity. In elementary work, ferrous ammonium sulphate (MOHR's salt), the form in which the ferrous ion is normally used in oxidimetric work, is sometimes considered sufficiently pure to be used as a primary standard, but such practice is to be deprecated since it instils in students wrong ideas which may be difficult to eradicate later.

It is customary to standardize the ferrous ammonium sulphate solution to be used in conjunction with a particular oxidimetric titrant against that titrant. If the latter happens to be potassium dichromate, no prior standardization is necessary, but in the case of potassium permanganate or one of the cerate reagents, each reagent has to be standardized first against a suitable standard such as sodium oxalate or arsenious oxide. An oxidimetric primary standard containing the ferrous ion would obviously offer advantages, for it would simplify the standardization of both potassium permanganate and the cerate reagents. Sodium oxalate must be titrated at elevated temperatures, and in the case of the cerate reagents the method of double titration must be used, while arsenious oxide must be used in conjunction with catalysts.

OESPER AND CARAWAY[1] found that ferrous ethylene diamine sulphate, first prepared by GROSSMANN AND SCHÜCK[2], could be used as a primary oxidimetric standard, for it could be prepared in a state of high purity, and remained stable. They obtained accurate titration values when weighed amounts of ferrous ethylene diamine sulphate were titrated with potassium dichromate, potassium permanganate and sulphatoceric acid which had been standardized externally against suitable primary standards.

The new standard appears to be ideal, for it conforms to the specifications of DODGE[3] which are as follows:

1. The standard should be easily obtained in a state of purity.
2. It should be unalterable in the air at ordinary or moderately high temperatures.

References p. 437.

3. It should be readily soluble in water or ethanol, thus allowing titration in the cold.

4. It should be of high molecular weight to reduce the effect of small errors in weighing.

5. It should not give rise to any interfering product on titration.

6. It should be free from colour, before and after titration, to avoid interference with indicators.

The molecular weight of ferrous ethylene diamine sulphate is 382, corresponding to the molecular formula: $(NH_2.CH_2.CH_2.NH_2)H_2SO_4.FeSO_4.4H_2O$. Its colour is pale-green.

The present author has carried out extensive trials with this new standard, and fully confirms the claims of OESPER AND CARAWAY. The discovery of this compound as a primary oxidimetric standard containing the ferrous ion opens up a new field, for it is likely that other organic ferrous compounds might have similar properties.

Accordingly the preparation of other organic ferrous compounds have been attempted by the author, and the properties of the resultant products investigated (with propylene diamine, anthranilic acid, m-amino-benzoic acid, p-amino-benzoic acid, sulphanilic acid, o-nitro-benzoic acid, diphenic acid, glycine, alanine, quinaldinic acid, pyridine, and naphthalic acid).

Only one, the homologous ferrous propylene diamine sulphate, was found to have similar properties. Indeed, it was found with most of the other compounds examined that the stability of the ferrous ion decreased after inclusion in an organic molecule.

OESPER AND CARAWAY give no information concerning the stability of solutions of ferrous ethylene diamine sulphate and this aspect of the work has been included in the present investigation.

A search of the literature revealed that the compound ferrous propylene diamine sulphate had not been prepared, and it was decided to attempt to prepare this compound with a view to employing it as a primary standard substance. As such and presupposing an analogous formula to the above for the ethylenediamine compound, it would have a molecular weight of 396, and this would give it a slight advantage over its lower homologue, in that it would give a more favourable conversion factor.

EXPERIMENTAL

1. Preparation of Ferrous Propylene Diamine Sulphate.

The original method of GROSSMANN AND SCHÜCK was adopted with a few modifications:

60 ml of 6 N sulphuric acid were added to 10 g propylene diamine. 37.6 g A.R. ferrous sulphate heptahydrate (purified by dissolving in distilled water and pre-

cipitating by addition of ethanol, followed by filtration and air-drying) were dissolved in the acidified solution and distilled water added till the volume was 300 ml; 300 ml of ethanol were added gradually to this solution with constant stirring, the precipitate filtered at the pump and washed with 50% ethanol. The precipitate was then dissolved in slightly acidulated water and ethanol added whilst stirring to obtain a 3 : 2 solution-ethanol ratio. The precipitate obtained was filtered, washed with 65% and 95% ethanol, and air dried. Yield 75%.

On occasion the ferrous propylene diamine sulphate separated as a pale-green viscous liquid. To obtain the solid, the supernatant liquid was decanted off and 50 ml of acetone added with constant stirring until solidification occurred.

When prepared as above, ferrous propylene diamine sulphate is obtained as a finely-divided crystalline solid, white with a pale-green tinge. Analysis gave the following results:

ELEMENT	FOUND %	CALCULATED %
C	9.12	9.04
H	4.98	5.09
N	7.08	7.07
S	16.12	16.18
Fe	14.06	14.09

2. Ferrous propylene diamine sulphate (FPS) was weighed in approximately 1 g lots, dissolved in 1 N sulphuric acid and titrated with potassium permanganate solution.

TABLE I

TESTS ON THE HOMOGENEITY OF FERROUS PROPYLENE DIAMINE SULPHATE

Weight FPS (g)	Volume $KMnO_4$ (ml)	Ratio $\frac{\text{ml } KMnO_4}{\text{g FPS}}$
1.1038	22.15	20.06
1.0119	20.28	20.04
0.9886	19.77	20.00
1.2122	24.30	20.05
1.0128	20.35	20.07

The results show that FPS is homogeneous.

3. A solution of FPS was made by dissolving a known quantity of the compound in 1 N sulphuric acid. 25 ml portions were titrated against potassium permanganate solution previously standardized against A.R. sodium oxalate.

25 ml portions of a similar solution of FPS were also titrated against sulphatoceric acid (using orthophenanthroline ferrous complex as indicator) previously standardized againt A.R. sodium oxalate.

TABLE II

COMPARISON OF STANDARDIZATIONS USING FPS AND SODIUM OXALATE

(I) Normality of $KMnO_4$ Solution		(II) Normality of Ceric Solution	
(a) Using FPS	(b) Using sodium oxalate	(a) Using FPS	(b) Using sodium oxalate
0.1109	0.1102	0.0196	0.0199
0.1106	0.1108	0.0200	0.0202
0.1115	0.1107	0.0206	0.0204
0.1110	0.1109	0.0198	0.0208
Means 0.1110	0.1106	Means 0.0200	0.0203

Good agreement is thus obtained between FPS and standard sodium oxalate.

4. 25 ml portions of the above FPS solution were titrated against standard potassium dichromate solution using diphenylamine indicator.

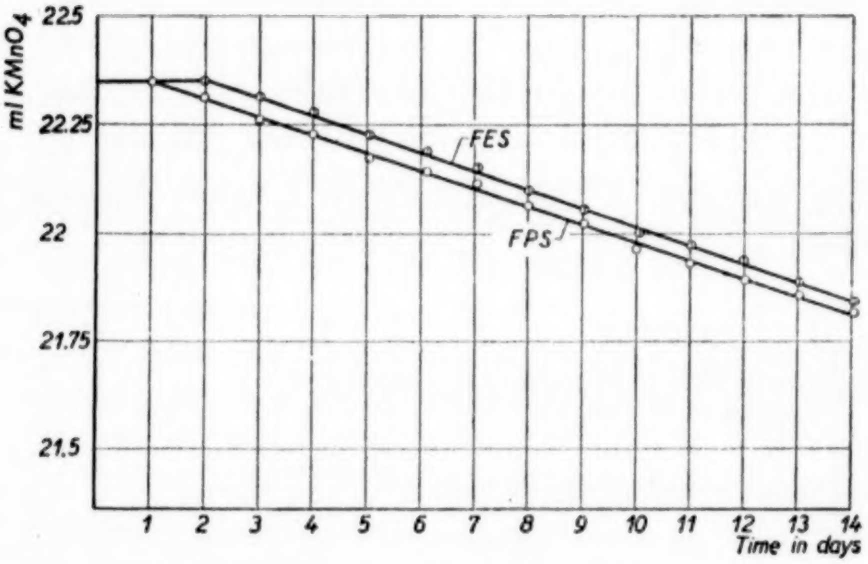


Fig. 1. Stability of Ferrous Ethylene Diamine Sulphate and Ferrous Propylene Diamine Sulphate Solutions

TABLE III

Normality of $K_2Cr_2O_7$ (Weighed as 0.1432 N)
(a) Using standard FPS
0.1426
0.1430
0.1423
0.1428
Means 0.1427

Good agreement with the calculated normality of the potassium dichromate solution is obtained using standard FPS.

5. 25 ml portions of solutions containing equivalent amounts of ferrous ethylene diamine sulphate and ferrous propylene diamine sulphate in 1 N sulphuric acid were titrated daily against previously standardized potassium permanganate, and the results adjusted to ml 0.1 N $KMnO_4$.

A graph of ml 0.1 N $KMnO_4$ against time (days) was drawn as shown above.

It is seen from Fig. 1 that a gradual deterioration occurs in solutions of both FES and FPS. This deterioration is of the same order of magnitude as that experienced in solutions of other ferrous salts, hence it must be concluded that complexing the ferrous ion does not stabilize it against atmospheric oxidation when in solution.

References p. 437.

A sample of FPS remained unaltered for 48 days when kept loosely covered under normal laboratory conditions. A further sample of FPS remained unchanged when kept for 12 hours at 50° C.

ACKNOWLEDGEMENT

Thanks are due to Mr. R. BELCHER, Lecturer in Inorganic and Analytical Chemistry, University of Aberdeen, who suggested the investigation.

SUMMARY

A new substance for use in oxidimetry, ferrous propylene diamine sulphate, has been prepared. The substance conforms to the stability tests and other specifications required for a primary standard, and its use in such a capacity is recommended.

RÉSUMÉ

Un nouveau composé, le sulfate de fer (II) propylène diamine, a été préparé, en vue de dosages d'oxydo-réduction.

Ce corps est conforme aux tests de stabilité et possède toutes les qualités requises pour être utilisé comme substance étalon. Son emploi est recommandé.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine neue Verbindung zur Anwendung in der Oxydimetrie, das Propylendiamin-Eisen (II)-sulphat wurde hergestellt.

Die Verbindung ist genügend beständig und besitzt alle für eine Standardsubstanz erwünschten Eigenschaften. Ihre Anwendung wurde empfohlen.

REFERENCES

[1] R. E. OESPER AND K. P. CARAWAY, *J. Chem. Education*, 24 (1947) 235.
[2] H. GROSSMANN AND B. SCHÜCK, *Z. anorg. Chem.*, 50 (1906) 26.
[3] F. D. DODGE, *J. Ind. Eng. Chem.*, 7 (1915) 29.

Received February 16th, 1949

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XXVI. DOSAGE DU GADOLINIUM*

par

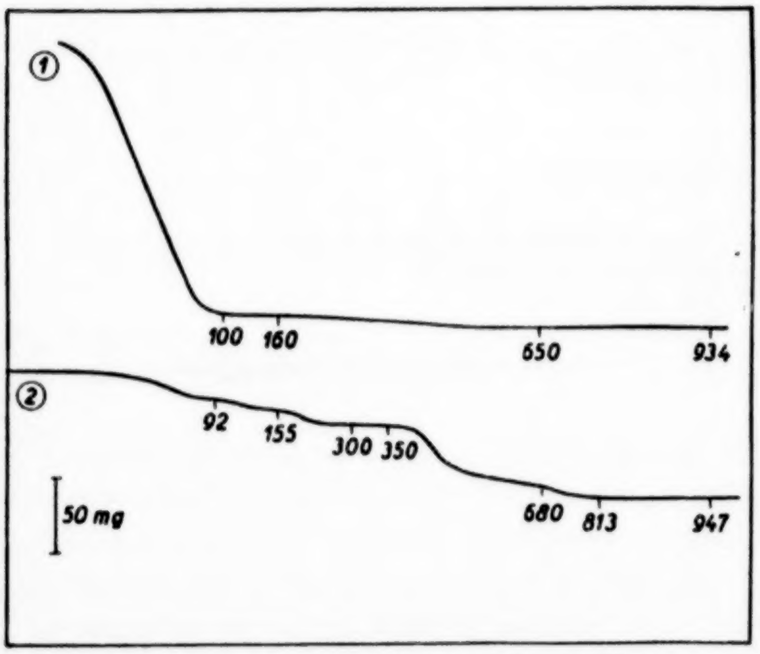
MME THÉRÈSE DUPUIS ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Le gadolinium peut se doser pondéralement sous forme d'hydroxyde et d'oxalate.

A. HYDROXYDE

La précipitation de ce corps a lieu à 70°, entre l'ammoniaque et une solution d'azotate de gadolinium. La courbe de thermolyse du produit gélatineux formé accuse le départ d'eau de mouillage jusqu'à 100° (Fig. 1), puis, un palier horizontal de 100° à 160°, qui ne correspond pas tout à fait à la formule $(HO)_3Gd$, mais à un corps de poids moléculaire plus élevé, sans doute, à cet hydroxyde partiellement carbonaté. Le palier horizontal se rapportant à l'oxyde commence dès 650°.



Courbes de pyrolyse des dérivés du gadolinium
Fig. 1. Hydroxyde; Fig. 2. Oxalate

B. OXALATE

L'oxalate de gadolinium formé, à chaud également, entre l'acide oxalique et l'azotate de gadolinium, est vraisemblablement un mélange, puisque la quantité d'eau retenue par le produit séché à l'air oscille entre 9 et 10 molécules d'eau. La courbe tracée (Fig. 2) traduit l'apparition d'un court palier au voisinage de 92°, correspondant à l'hexahydrate.

---

* Pour XXV, voir Th. Dupuis et Cl. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 345.

Bibliographie p. 439.

Vers 155°, une inflexion se rapporte à l'existence du tétrahydrate. Le sel anhydre n'est stable qu'entre 300° et 350°; sa pesée ne peut être cependant recommandée; la portion de courbe qui lui correspond n'est pas rigoureusement horizontale. Le départ d'oxyde de carbone et de gaz carbonique n'est pas instantané, mais s'effectue entre 350° et 813°, avec ressaut vers 680°. Au-dessus de 813°, l'oxyde Gd_2O_3 est formé à l'état de pureté.

L'oxyde de gadolinium spectrographiquement pur, utilisé dans cette note, a été mis à notre disposition par M. FÉLIX TROMBE, Directeur du laboratoire des terres rares du C.N.R.S., à Bellevue, auquel nous adressons nos vifs remerciements.

RÉSUMÉ

A l'aide de la thermobalance de Chevenard, nous montrons que l'oxyde de gadolinium se forme, à partir de l'hydroxyde, au-dessus de 650° et, à partir de l'oxalate, à partir de 813°.

SUMMARY

With the aid of the Chevenard thermo-balance, it has been shown that the oxide of gadolinium is formed at a temperature above 650° when starting from the hydroxide, and from the oxalate, above 813°.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der Thermowage von Chevenard wurde gezeigt, dass das Gadoliniumoxyd aus dem Hydroxyd oberhalb von 650° und aus dem Oxalat oberhalb von 813° gebildet wird.

BIBLIOGRAPHIE

C. BENEDICKS, *Z. anorg. Chem.*, 22 (1900) 393.
L. A. SARVER ET P. H. M. P. BRINTON, *J. Am. Chem. Soc.*, 49 (1927) 943.

Reçu le 17 février 1949

A RAPID MOLECULAR DISTILLATION METHOD FOR THE DETERMINATION OF THE DEGREE OF POLYMERIZATION

by

H. BOOY AND H. I. WATERMAN
Department of Chemical Engineering, The University, Delft (Netherlands)

INTRODUCTION

The molecular distillation[1] enables us to distill vegetable and animal oils without any decomposition. The apparatus generally used for this purpose asks relatively large quantities of the raw material. In some cases, especially for scientific research, this is an objection. In the method described in this paper also molecular distillation is applied, but only small quantities of the substance are necessary; besides the results of the analysis can be obtained in a rather short time, *e.g.*, 20 to 30 minutes in the less complicated mixtures.

The new method was applied to the investigation of polymerized mixtures of the methylesters of oleic, linoleic and linolenic acid obtained by heating at 200° C for some hours under the action of gaseous SO_2 as a catalyst.

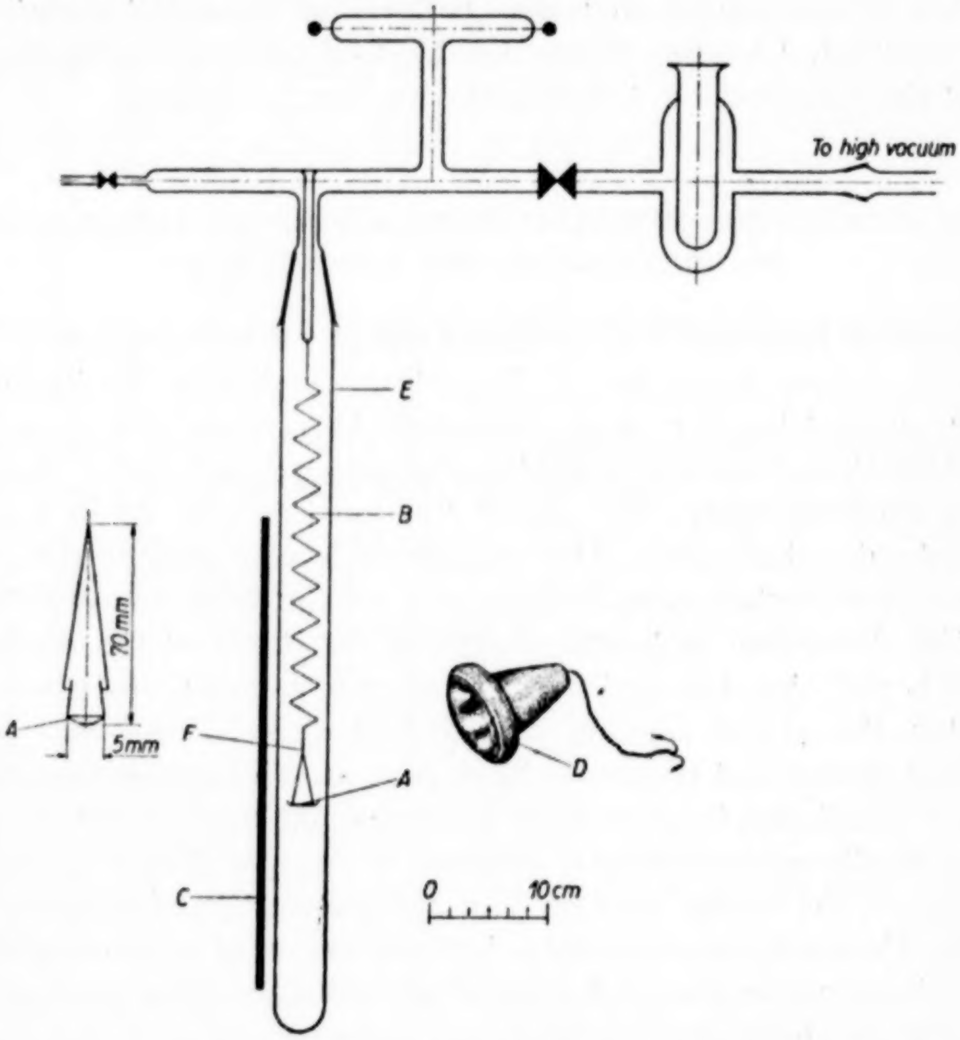
THE APPARATUS (COMPARE THE FIGURE) AND THE METHOD OF WORKING

A small quantity of the substance in which the percentage of monomer, dimer, etc., has to be determined is brought upon a microplate A of metal blade, which is hanged on a very thin spiral spring B of glass. The whole is brought in tube E, in which a vacuum is maintained of about 10^{-3} to 10^{-4} mm of mercury. The position of point F is read with the aid of a mirror C placed behind E and which is provided with a millimeter scale. The position of F indicates the weight off the substance on the plate A; its decrease during the heating can be controlled (compare below). The reading is done with an accuracy of 0.1 mm if F covers its mirror image. The plate A can be heated by means of an infrared lamp D, which can be transported vertically up and down.

---

[1] H. I. WATERMAN ET D. OOSTERHOF, *Rec. trav. chim.*, 52 (1933) 895. For a comprehensive summary compare a.o.: H. I. WATERMAN AND C. VAN VLODROP, *La distillation moléculaire ou Distillation à distance courte*, Paris, Gauthier-Villars, 1940.

The intensity of the infrared radiation can be increased by placing a cylindric mirror behind tube E by means of which the radiation is concentrated on the microplate A. Until now the authors did not measure the temperature of A which might be done in future by using a thermocouple constructed as a spiral instead of a spiral spring of glass.



A: plate from which substance is distilled off; B: thin spiral spring; C: mirror, provided with a millimeter scale; D: infrared lamp; E: glass tube; F: point, which indicates the extension of spiral spring B

In the experiments the temperature was periodically increased. Therefore at the beginning the lamp D was switched on automatically only during some seconds pro minute and besides the distance from the lamp to the microplate A was limited. Thus it was possible to heat A until the esters of the fatty acids in question evaporate and distill, whereas the dimer under these conditions does not yet evaporate.

Afterwards the position of the lamp is put at a shorter distance and the duration of the heating is increased. The dimer then starts to evaporate but care is taken that the temperature remains below the distillation temperature of the higher polymers. Depending on the nature of the products, which have to be investigated, it will be necessary to determine for each case the conditions of heating, *viz.*, the distance between the lamp and A and the duration of the switching on of the electric current. If the position of A does no longer change its position is read.

Before doing the determination the spiral balance B is tested against standard weights. Thus it was proved that the elasticity of the spiral spring remained practically constant. Therefore it was possible to determine exactly the decrease in weight of the substance on A during the heating in vacuum.

THE PREPARATION OF THE MIXTURES OF POLYMERS AND MONOMERS USED FOR THE CHECKING OF THE NEW METHOD

For this purpose linseed oil was converted into its methylesters and polymerized with SO_2 as a catalyst at 250–260° C. By ordinary molecular distillation at 90° C the not polymerized fractions were separated. At 140–150° C a second fraction distilled, whilst there remained a residue. Between 90° and 140° C there distilled only a very small quantity. The second fraction was split up in 3 parts by a repeated molecular distillation. The average molecular weights determined by the ebullioscopical method using benzene as a solvant were respectively 574, 578 and 579. The theoretical molecular weight of the dimer of the methylester of linoleic acid is 588; therefore and from the other facts mentioned above, we may conclude that the second fraction consisted of dimer(s) and that only small amounts of monomer and trimer could be present. The residue was still heated to about 200° C and thus freed from the last remaining trace of dimers, eventually present. Practically no distillate was obtained in this case. The monomer fraction, the dimer(s) and the residue were used for the preparation of mixtures of known composition. These mixtures served to check the degree of accuracy of the method described. Also some mixtures of teaseed oil and the ethylester of palmitic acid were used for the checking.

CHECKING OF THE METHOD

a. Mixtures of monomer and dimer

% of monomer in the mixture	% of monomer found by applying the method described in the paper	
87.2	87.0	86.8
52.3	51.9	52.2
17.1	17.8	17.0
0	0.1	0.3

b. Mixtures of dimer and residue

% of dimer in the mixture	found	
91.0	90.1	89.7
42.7	42.0	42.4
12.1	12.4	12.6
0	0.0	0.1

c. Mixtures of the ethylester of palmitic acid and teaseed oil[2]

% of the ethylester of palmitic acid	found
74.9	75.6
25.3	23.9

The accuracy is rather good; the deviations are seldom more than 1 %.

POLYMERIZATION OF THE METHYLESTERS OF UNSATURATED FATTY OILS

As a first example the method described above was applied to products obtained by polymerization, at 200° C with SO_2 as a catalyst, of pure methylesters of oleic acid, linoleic acid, linolenic acid and their mixtures.

Raw material: Methylester(s) of	% monomer	% dimer	% trimer and higher polymers
Oleic acid	99.3	0.6	0.1
Linoleic acid	73.6	19.8	6.6
Linolenic acid	9.0	42.0	49.0
Oleic acid + linoleic acid vol. 1 : vol. 1 . .	88.2	8.7	3.1
Oleic acid + linolenic acid vol. 1 : vol. 1 .	61.5	24.2	14.3
Linoleic acid + linolenic acid vol. 1 : vol. 1	47.1	28.8	24.1

In those cases where mixtures of polymers must be investigated with a whole series of polymers with gradually increasing molecular weights and with rather small differences in vapour pressure and boiling point, it might be possible to apply also the method described.

In such cases it would be advisable to register automatically the position of F with increasing temperature. Thus it will probably be possible to get a rapid survey of the degree of polymerization of the product in question.

SUMMARY

A method is described to determine rapidly the degree of polymerization.

The method is based upon molecular distillation of only small quantities of the substance. The substance is distilled from a plate, hanging on a spiral spring.

---

[2] Determination of G. W. ROUGOOR.

The method is checked by analysing mixtures of known composition.

As an example the method was applied to the polymerization of the methylesters of unsaturated fatty acids.

RÉSUMÉ

On décrit une méthode rapide de détermination du degré de polymérisation.

La méthode est basée sur la distillation moléculaire de petites quantités de substances. La substance à distiller est placée sur un plateau suspendu à un ressort en spirale.

Ce procédé a été contrôlé par des mélanges à analyser, de composition connue.

Comme exemple, la méthode a été appliquée à la polymérisation d'esters méthyliques d'acides gras non saturés.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Methode zur raschen Bestimmung des Polymerisationsgrades wurde beschrieben.

Die Methode gründet sich auf die Molekulardestillation von nur kleinen Substanzmengen.

Die Substanz wird von einer kleinen flachen Schale abdestilliert, die an einer Spiralfeder aufgehängt ist. Um die Methode zu kontrollieren wurden Mischungen bekannter Zusammensetzung analysiert.

Als ein Beispiel wurde die Methode auf die Polymerisation von Methylestern ungesättigter Fettsäuren angewendet.

Received January 20th, 1949

A CONTINUOUSLY INDICATING INSTRUMENT FOR CARBON MONOXIDE IN AIR*

by

CHARLES H. LINDSLEY** AND JOHN H. YOE

Cobb Chemical Laboratory, University of Virginia, Charlottesville, Virginia (U.S.A.)

In a paper published in This Journal[1] the authors described a simple thermometric detector for carbon monoxide in air in concentrations from 0.01% to 0.1% or higher. The carbon monoxide is oxidized completely by passing over the catalyst Hopcalite, and the rise in temperature, measured with a thermometer, is proportional to the heat liberated and hence to the amount of gas present. Such a carbon monoxide detector can be operated continuously provided the temperature of the air being tested remains substantially constant, but it is not suited for use when there are wide fluctuations in the air temperature. This paper describes a carbon monoxide apparatus that is enclosed in a thermostat which maintains a constant temperature of the air coming in contact with the oxidizing catalyst Hopcalite. The word "thermostat" is used throughout this paper to refer to the complete constant temperature unit rather than to the thermoregulator alone. In recent years terms "thermostat" and "thermoregulator" have come to be virtually synonymous, and the former is denied use for the whole unit. There is ample justification in the literature and by derivation and custom for the retention of "thermostat" for the constant temperature unit, and "thermoregulator" is adequate to describe the controlling mechanism. The thermometer in the catalyst tube may operate signalling or protective devices to indicate when dangerous concentrations of carbon monoxide prevail, thus eliminating the necessity of reading the carbon monoxide indicating thermometer. The instrument is small, light, and comparatively inexpensive; it is capable of operating continuously.

THE APPARATUS

After repeated trials, the apparatus shown schematically in Fig. 1 was finally developed. The central part, enclosing the catalyst chamber, is very similar to

---

* This paper is based on work done for the OFFICE OF SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT under Contract No. OEMsr-139 with the Rector and Visitors of the University of Virginia.

** Present address, Institute of Textile Technology, Charlottesville, Va.

Reference p. 451.

the detector described previously. Within a cylinder, machined from 3/4 in steel pipe to have thin walls, is supported, by a cork ring, a thin copper tube 10 mm in diameter and 35 mm high. A brass or copper screen (60 mesh) is cemented near the bottom of this tube to retain the catalyst, one gram of Hopcalite being used. The steel tube is closed at top and bottom with aluminium caps, fitted with rubber or neoprene washers as shown, and three tie-rods hold the assembly tightly together. The end-pieces are drilled, threaded, and fitted with metal-fitting connectors for air inlet and outlet. A calibrated orifice may be located in the outlet in the top, which permits 1.5 liters of air to be drawn through the instrument per minute when suction of, say, 4 inches of mercury is applied. The leads from the thermometer pass through the cap and are sealed in. The inlet at the base is connected to a coil of copper tubing 3/16 in in diameter and 20 ft in length. This coil surrounds the catalyst chamber and serves to bring the entering air to the proper temperature.

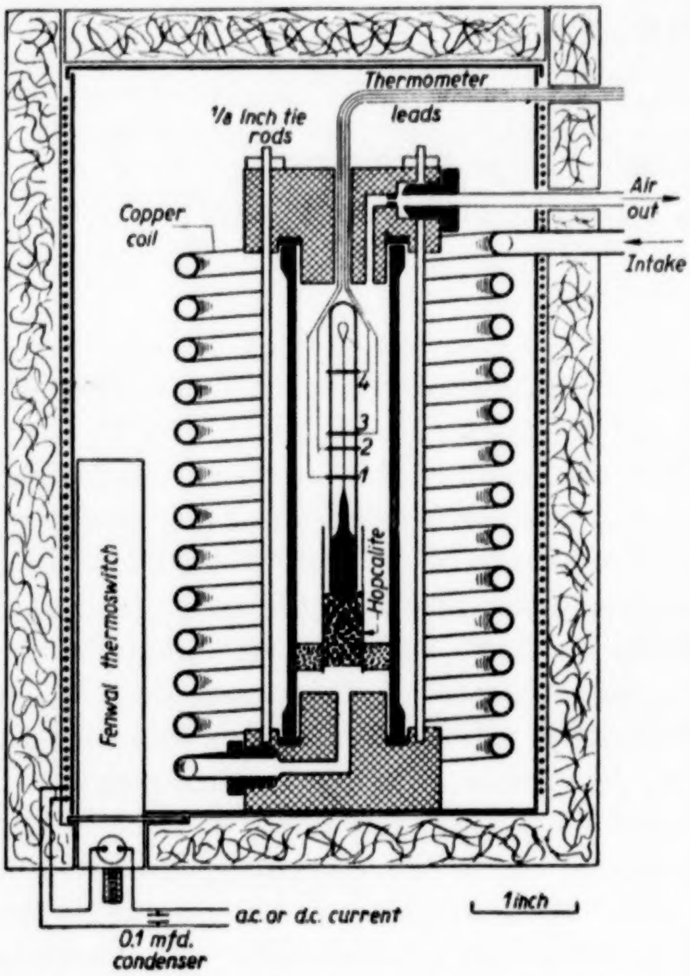


Fig. 1. Schematic Diagram of CO Instrument

The lower end-piece is fastened in the center of the bottom of a rectangular copper box, $3^3/_4 \times 4\frac{1}{2}$ in × 7 in, made of 22-gage copper tinned on the inside, with a snugly fitting cover. Around this box are wound, to within half an inch of the top and bottom, two lengths of enamelled resistance wire, with a thin coating of insulating resin between the wire and the box. By means of an external switch, these wires can be connected to give high, medium or low heating with a suitable source of current. The temperature within the box is controlled by a Fenwal thermoswitch, which is fitted tightly against the center of one wall; a strip of copper bent closely around the thermoswitch and soldered to the wall on each side ensures good thermal contact. A pinion on the adjusting screw driven by a worm gear permits fine setting of the thermoswitch. (A pilot light to indicate when the heaters are on or off is convenient, especially in experimental work). The box is enclosed in a jacket of ½ in felt, and the whole is enclosed in a wooden case. The temperature control unit was designed and built by the LEEDS AND NORTHRUP COMPANY of Philadelphia.

Reference p. 451.

THE THERMOMETER

The thermostat just described brings the air to some predetermined temperature before it reaches the Hopcalite. Any carbon monoxide present is burned on contact with the catalyst and increases the temperature above the catalyst. It was found that each hundredth of a per cent of carbon monoxide raises the temperature about half a degree. The necessity of an observer having to read the thermometer may be avoided if the thermometer is constructed to activate some warning device whenever the temperature rises above that of the thermostat by an amount corresponding to a dangerous concentration of gas. This was accomplished by sealing platinum contacts in the stem of specially constructed thermometers at the desired intervals (see Fig. 1). One contact is located near the bulb; the second at the point corresponding to the temperature maintained in the thermostat; and other contacts are placed at selected intervals above the second (in this work, at 0.5° and 2.5°, corresponding to 0.01% and 0.05% carbon monoxide). Several such thermometers with three and four platinum contacts were made according to our design by the ACCURACY SCIENTIFIC INSTRUMENT COMPANY of Philadelphia; the contacts were readily located to within a few hundredths of a degree of the points specified.

The bore of the capillary in these thermometers must be larger than in conventional ones because of the platinum contacts, and a larger mercury bulb is therefore required to give adequate spacing between contacts. This increase in amount of mercury and the cylindrical shape of the bulb account for the somewhat lower rise in temperature obtained for a given concentration of carbon monoxide than was obtained with the thermometers used in the simple detector. The bore of the stem below the first contact is enlarged in order to keep the thermometer short.

The leads from the contacts terminate in a multi-pronged plug that may be plugged into a similar socket connected to any of the sets of signals described in the next section. (Small plugs and sockets made for hearing-aids, obtained from radio supply houses, are very convenient.) These signals indicate when successive gaps are closed as the mercury rises in the thermometer stem.

SIGNALLING DEVICES

While a wide variety of signals may be considered and used, the principal limitation is the very low voltage that must be maintained across the contacts, for in the capillary there is serious danger of sparking between the mercury and the platinum either on making or breaking the circuits, with resulting fouling of the column. Even a small amount of fouling makes the mercury stick and renders the thermometer useless*. Devices that can be operated from single-cell flashlight batteries (1.5 volts or less) are satisfactory. Thus a series of lights of different colours may be used: for example, a green light is connected to the second (and of course the first) contact, an orange light to the third, and a red to the fourth. A very versatile system is obtained by connecting high-sensitivity relays to the third and fourth contacts. The Dunco relay (Type 28XAXO33, Struthers Dunn, Inc., Philadelphia) requires only 0.008 watt to activate the coils and close (or open) the secondary circuits which may carry a large load. With such relays alarm bells could be sounded or ventilators started. But for laboratory use, the most satisfactory arrangement is the one shown schematically in Fig. 2. Its chief advantages are extremely low current and voltage requirements, compactness, and simplicity. A micro-ammeter (50 μA range) is connected through a series of carbon resistors with a small dry cell, and the four thermometer leads are connected as shown. As successive contacts are closed in the thermometer, the resistors are shorted out and the needle occupies successive positions over the face of the dial. A strip of varicoloured paper is pasted over the ammeter scale, and the position of the needle indicates the position of the mercury in the stem. Such a device can be readily mounted on an instrument panel, while the thermostat can be located in any out-of-the-way spot.

---

* G. A. PERLEY suggests that the danger of sparking might be reduced by the use of suitable capacitors or the use of pressure type thermometers.

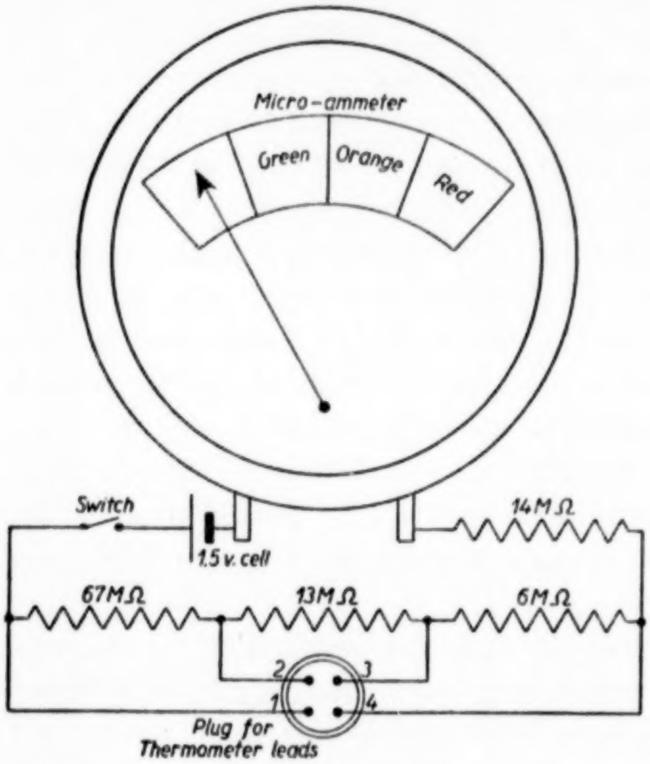


Fig. 2. Diagram of CO-indicating Micro-ammeter and electric circuits

THE CATALYST

The Hopcalite used is the "instrument grade" supplied by the Mine Safety Appliances Company of Pittsburgh. Its characteristics were described in the previous paper. The only essential differences in operating conditions between this instrument and the previous detector, as far as the catalyst is involved, are the higher temperature and continuous instead of intermediate use. The higher temperature markedly increases the active life of the catalyst, since the susceptibility of Hopcalite to poisoning by moisture is less the higher the temperature. Single charges have been used continuously for a week with no apparent loss in activity. Any good desiccant such as Drierite or calcium chloride may be used; a layer of indicating Drierite is convenient to indicate when the desiccant is becoming spent.

Reference p. 451.

PROCEDURE

With an active charge of Hopcalite in the catalyst cell and fresh desiccant in a drying tube connected to the air intake, the thermostat heater is turned on and a slow stream of air free of carbon monoxide is drawn through the instrument. (Carbon monoxide may be removed by passing the air over Hopcalite before it reaches the instrument; the purpose of this air stream is to hasten the warming-up period). The proper regulation of the thermostat temperature is of great importance; if it is set too low, a higher concentration of carbon monoxide will be required to activate the signals than is intended; if too high, the reverse holds. The second contact of the thermometer is used in adjusting the base temperature. When it is closed, as indicated by the first signal (green light on or ammeter needle over the green section in the devices described), the temperature is at least up to the base (50° C in this work). Turn the fine adjustment of the thermoswitch back very slowly until (after waiting for equilibrium) the signal just goes off. A slight upward re-adjustment will then bring the temperature very near to the desired point. After the final adjustment the thermostat should be allowed to stand for about thirty minutes to make sure that equilibrium is established. This setting of the thermoswitch is rather slow and tedious, but once it is made it should not have to be altered unless a new thermometer is used. The thermostat may be cooled down, and then brought back to operating temperature without having to readjust the thermoswitch.

When the thermostat and thermometer have been properly correlated in this manner, the instrument is ready for testing. Remove the Hopcalite used to purify the entering air, and by any convenient means (calibrated orifice, adjustment of suction, *etc.*) regulate the flow of air through the instrument to about 1.5 liters per minute. So long as the second signal remains off, the concentration of carbon monoxide in the air is less than that corresponding to the temperature interval between the second and third contacts (0.01% for 0.5° C). If it goes on, the concentration must be above this value but less than that for the fourth contact so long as the third signal remains off. Once set the instrument operates continuously with no attention except for changing the desiccant in the entering air line as required.

DISCUSSION

It is at once apparent that for successful operation of this instrument the temperature within the thermostat must be maintained closely at the temperature for which the second contact of the thermometer is set. However, the thermostat as constructed provides excellent thermal control. With the entering air at 20–25°C drawn through at 1.5 liters per minute, the maximum fluctuation about 50.0° C over a period of several hours was 0.3° (measured with a thermocouple embedded in the catalyst). Changes in voltage across the heaters do not greatly affect the temperature: for a given setting of the thermoswitch, the equilibrium temperature with 20 volts was 50.7°; with 30 volts, 51.0°. The normal voltage used was 24 volts d.c., since this was what was generally available in airplanes. Even when the heaters were switched from Medium (one heating element) to High (both elements in parallel, doubling the current input) no great change was found. Thus in one test, on Medium the fluctuation was between 50.5 and 50.6°; on High, from 50.1 to 50.6°.

The three possible rates of heating were provided since widely differing external temperatures might be encountered (from —50° C or lower to +45° C). Tests in this laboratory have been carried out at prevailing temperatures from 18° to 34° C without any appreciable change in equilibrium temperature. The LEEDS AND NORTHRUP COMPANY, who made the thermostats used, tested similar ones at —40° C with rates of air flow up to three liters per minute, and found the air after passage through the coil to have attained the thermostat temperature (50° and 60° C). The performance of the thermostats, therefore, is entirely satisfactory.

In operation there is an 8 to 10 minutes lag in the instrument; that is to say, if the air, previously free of carbon monoxide, suddenly becomes contaminated with 0.01% of the gas, eight to 10 minutes will elapse before the warming signal goes on, and a similar time is required to activate the top signal (2.5° interval) should contamination suddenly amount to 0.05%. Of course, if more than 0.01% is present, less time elapses before the signal is given. The lag is due in part to the time required to sweep out the apparatus, but largely to the time required to raise the catalyst and thermometer to the temperature of the gases heated by the oxidation of the carbon monoxide.

The instrument here described has some distinct limitations. The most serious of these is that one never really knows just what the thermometer reading and hence the concentration of carbon monoxide are, but only that they lie above or below certain values or between specified limits. This may be serious, for if one contact is set for 0.01% and the next for 0.03%, the concentration could reach 0.028% and the instrument would still register 0.01%, though physiologically 0.028% and 0.03% would be nearly the same. This limitation could be reduced by adding more contacts to the thermometer and placing them closer together, but a practical limit is quickly reached in this direction. Another objection is the inflexibility of the thermometers. The concentrations to be determined must be selected and a thermometer made to register these concentrations. If at any time it becomes desirable to determine other concentrations another thermometer must be made.

In spite of these limitations, however, this instrument does provide a simple means of warning when certain predetermined concentrations of carbon monoxide are present in the air.

Reference p. 451.

Acknowledgement

The authors gratefully aknowledge the contribution of GEORGE A. PERLEY AND R. H. CHERRY of the LEEDS AND NORTHRUP COMPANY in designing and building the thermostats used, and the co-operation of B. A. DABLOFF of the ACCURACY SCIENTIFIC INSTRUMENT COMPANY supplying the special thermometers. They also thank JAMES W. COLE AND J. MELVIN SALSBURY of this laboratory for their helpful suggestions.

SUMMARY

An instrument is described that, operating continuously, will indicate when certain specified concentrations of carbon monoxide are present in the air drawn through the apparatus. This is accomplished by oxidizing the carbon monoxide over Hopcalite and measuring the rise in temperature resulting from the oxidation. Specially designed thermometers are used, with platinum contacts sealed in the stem at intervals corresponding to the gas concentrations it is desired to determine. When these contacts are closed by the rising thread of mercury appropriate signalling devices are put into operation.

RÉSUMÉ

On décrit un appareil automatique pouvant indiquer certaines teneurs en oxyde de carbone, présent dans l'air, traversant l'appareil. Le principe de ce procédé repose sur l'oxydation de l'oxyde de carbone, au moyen d'"Hopcalite"; on mesure l'élévation de température produite par l'oxydation; pour cela, on utilise des thermomètres spéciaux (contacts de platine scellés) permettant d'indiquer les diverses teneurs en CO que l'on désire déterminer. Lorsque ces contacts sont reliés par le mercure (le niveau de mercure s'élevant) un mécanisme approprié se met en marche.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein kontinuierlich arbeitendes Instrument beschrieben, das anzeigt, wenn die durch den Apparat streichende Luft Kohlenmonoxyd in bestimmten Konzentrationen enthält. Hierzu wird das Kohlenmonoxyd über Hopcalite oxydiert und die durch die Oxydation bewirkte Temperatursteigerung gemessen. Es werden zu diesem Zwecke gezeichnete Thermometer verwendet, die mit im Rohr eingeschmolzenen Platinkontakten in Abständen, die den zu messenden Gaskonzentrationen entsprechen, versehen sind.

Werden diese Kontakte durch das Steigen der Quecksilbersäule geschlossen, so werden zur Signalübertragung geeignete Vorrichtungen in Bewegung gesetzt.

REFERENCE

[1] C. H. LINDSLEY AND J. H. YOE, *This Journal*, 2 (1948) 127.

Received November 5th, 1948

A STUDY OF SOME FACTORS GOVERNING FRONTAL SHARPNESS IN ADSORPTION ANALYSIS

by

BIRGER DRAKE

Institutes of Biochemistry and Physical Chemistry, University Upsala (Sweden)

The use of chromatography as an analytical tool is made possible by a number of physico-chemical properties. Among the most important of these are the great difference in adsorption between closely related substances and the very small value for HETP (height equivalent of one theoretical plate[1]). There are, however, some factors tending to diminish the efficiency of the process. These will be discussed below and possible methods of avoiding them will be proposed. First, some elucidation will be given as to the meaning of some special terms used in this article.

As commonly used in chromatography, a "front" means the increase in concentration of a solute in a column or in the effluent. A decrease in concentration should not be called a front, but rather, *e.g.*, a "rear boundary" or a "tail" of a zone. In a column a front may be "sharp" or "unsharp" ("diffuse"), and it may be "even" or "uneven" ("skew"). In the case of a sharp front the concentration changes suddenly in a direction normal to the front, while in the case of a diffuse front the concentration change is more gradual. The expressions "even" and "uneven" mean that the "iso-concentration" curves are or are not plane and perpendicular to the column axis. In the effluent, *i.e.*, in the concentration-volume diagram obtained by continuous observation of solute concentration, the fronts may be "sharp" or "unsharp", but here the terms "even" and "uneven" usually have no meaning.

Fronts appear alone* in frontal analysis[2], and together with rear boundaries in displacement development[3] and in elution. Frontal sharpness has a great influence on the separation efficiency, but while the fronts, and even more the rear boundaries, are usually unsharp in elution procedures, the sharp fronts are essential in frontal analysis and in displacement development. Thus, the two latter procedures of adsorption analysis will be given special consideration here.

It is necessary to differentiate between the laws governing the shape of ideal fronts and the practical difficulties which may disturb the fronts in an actual run.

---

* Because of displacement effects, only the first front is not accompanied by rear boundaries.

The first question is briefly considered below in the first two sections, and the practical questions of geometrical and hydrodynamical character are treated in greater detail in the following sections.

THEORETICAL CONSIDERATIONS

The main factors determining the shape of an ideal front are rates of adsorption, desorption and, diffusion (outside and inside the particles), together with the speed of flow in the column. In many cases these velocities are balanced against each other so that a very sharp front is obtained. In other cases the balance is less satisfactory, and a good front can not be obtained. Thus, when working out an analytical method involving frontal analysis, one ought to make certain that the speed of flow is not too high or too low in relation to the rates of the physico-chemical reactions involved.

Derivations of equations for the chromatographic processes have been made by many authors, some of them assuming instantaneous equilibrium[4–8], and others assuming that real equilibrium is not reached[9–13]. The latter way is the correct one, as the adsorption never has a rate comparable to that of, *e.g.*, ion reactions in solution, and especially not when the adsorbent is micro-porous. This is probably the case with all adsorbents having a high adsorption capacity[14–17]. It seems unnecessary, at this point, to take up a discussion of the calculations, and only the results of them will be treated. Also, the literature on the subject has been reviewed by EKEDAHL AND SILLÉN[13]. Therefore no attempt will be made to give a complete bibliography here.

The equations derived for the purpose show that the concentration-volume curves are S-shaped in all the cases investigated, *i.e.*, linear isotherms and LANGMUIR isotherms. An interesting feature of the theoretical curves is their symmetry. From the formulae it is immediately clear that a curved isotherm together with a low speed of flow will tend to give a sharp front which, under ideal conditions, will appear in the concentration–volume diagram as two right angles. If the speed of flow is too low, however, the diffusion must be taken into account, and in extreme cases, an S-shaped curve will again appear. Apparently, the best results will be obtained in the region between the high speed with lack of equilibrium and the low speed with appreciable diffusion.

RATES OF PHYSICO-CHEMICAL PROCESSES INVOLVED, AND THE FLOW VELOCITY

As regards the rate of adsorption, several authors have made measurements on a variety of adsorbents in various solvents and with various substances. Of this work only those papers which are relevant to this discussion will be mentioned. The experiments have been made by stirring a solution with the adsorbent and observing the concentration change of the solute. In the slowest cases it has been possible to withdraw samples and analyse them by any desired method. In cases where the reaction is rather fast, this method is inconvenient and sometimes impossible to apply. The course here is to use a physico-chemical method, which can be applied directly to the stirred mixture, *e.g.*, dipole moment[16] or p_H[18] measurement.

As different authors have worked with quite different adsorbents, which usually is the case even though they bear the same trade name, it has been of interest to measure the adsorption rates on our own batches. Since most of the work on adsorption analysis in our laboratory has so far been done with charcoal, it was thought most important to test this in order to determine whether the adsorption rate is very high or whether it is more or less comparable to that of ion exchange resins, which are known to react rather slowly[19].

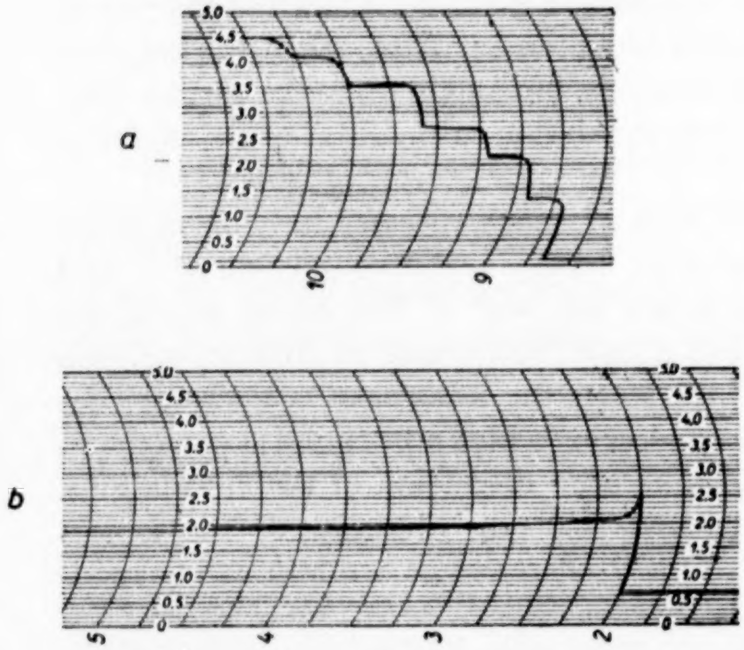


Fig. 1. Continuous recording of electric conductivity for the purpose of measuring rates of adsorption. Time between successive arcs is 1 minute (from the right to the left).

a) Calibration with known concentrations of acetic acid; millimols per liter: 0-10-29-48-91-130-167.

b) 250 mg of Carboraffin Supra stirred in 5 ml distilled water. 0.2 ml M/5 HCl added at number 2 on the strip chart.

The method applied was the strip chart recording of electric conductivity. A 1000 c/s signal of constant voltage was fed to two small platinum wires and the A.C. potential across a series resistance was rectified and fed to a 5 mA Esterline-Angus recorder. A known amount of (unpurified) Carboraffin Supra was stirred in a small beaker with distilled water. After some minutes for the equilibration of temperature and of small concentrations of CO_2 and impurities, a known amount of the substance in aqueous solution was added, and the conductivity recorded until an equilibrium was apparently reached.

As the method was rather crude and did not permit the accurate determination of small concentrations of very weak electrolytes, HCl and some organic acids (and in some cases ephedrine) were used. Fig. 1 shows one of the runs together with a calibration, and in Table I the results are collected together with some other values given for the purposes of comparison. As the conductivity of ephedrine is rather low, it is possible that the values for this substance are not as reliable as those of the others.

Some workers have found the adsorption rate to be highly dependent on the stirring speed[14, 20]. To examine this point, another series of experiments was made with HCl and Carboraffin Supra (boiled once with distilled water), where the glass-rod stirre was given a number of speeds from about 200 rpm to about 5000 rpm. In all cases the first 2/3 of the reaction took place before 20 seconds had passed, and the curves for the following 20 minutes, during which time the reaction was nearly completed, were rather similar for the different speeds. The reaction rate at the highest speed, at which air bubbles disturbed the even recording to some extent, was not more than twice the rate at the lowest stirring speed.

The fast initial reaction makes it very probable that the adsorption proceeds in two stages. The first is a pure adsorption, and the second is a diffusion (and convection) into the particles through the micropores. This observation may explain why the steps in the frontal analysis curves often start sharply while the transition to the upper horizontal part is more gradual.

Calculations and experiments made by SILLÉN AND EKEDAHL[11–13] and others[22, 23] show how the front length varies with both rate of adsorption and flow velocity. The formulae can not, however, be applied to our adsorption studies because of the following facts. The fronts are always more or less irregular, *i.e.*, the concentration curves in the effluent do not give a true picture of the concentration gradient in the column, the adsorption on our charcoal can not be formulated as a mono- or bimolecular reaction, and the hydrodynamic factors are rather complicated and do not permit a direct translation from stirring to flow in a column.

TABLE I

COMPARISON OF ADSORPTION RATES

(t_{eq} = time for reaching an apparent equilibrium)

Author	References	Adsorbent	Substance	t_{eq} min
KUNIN *et al.*	19	Amberlite IR-4B	HCl, *etc.*	15 -> 60
MARC	20	$SrCO_3$	starch	0.1 -> 30
STEENBERG	21	H-Charcoal	HCl	~ 3000
DRAKE	—	Charcoal: "Carboraffin Supra" unpurified	HCl	4–10
			acetic acid	3–10
			citric acid	4–8
			ephedrine	1
		the same, purified	HCl	>20

Irrespective of the mathematical formulation, the reaction times are of such a length that it seems impossible to obtain fronts emerging from the filters in a shorter time than several minutes. This means that the velocity of flow should be kept low enough to make the interval during which the fronts come out from the filter a relatively small part of the total time of the runs.

The desorption rates of HCl and acetic acid have also been studied, but not as extensively. They were determined simply by continuing some of the above mentioned experiments with the addition of water and continuous recording.

The values found varied somewhat but were of the same order of magnitude as those for the adsorption rate.

The rates of diffusion for low molecular substances can be found in the literature, but such values are difficult to translate into behaviour in an adsorption column. Instead, another method has been used in order to obtain an idea about this factor, namely, the direct visual observation of an actual column. A front or an elution zone was run into columns and the appearance was recorded. After this the column was left for several hours and observed at intervals. This has been accomplished with organic dyes on alumina and with fluorescein on charcoal.

The results indicate that the diffusion is slow. On alumina it can take an hour or more before it is possible to see any difference in the appearance, and on charcoal it will take much longer. Obviously it is possible to keep the flow velocity much lower than usual without obtaining a diffuseness of the fronts which can decrease the analytical usefulness.

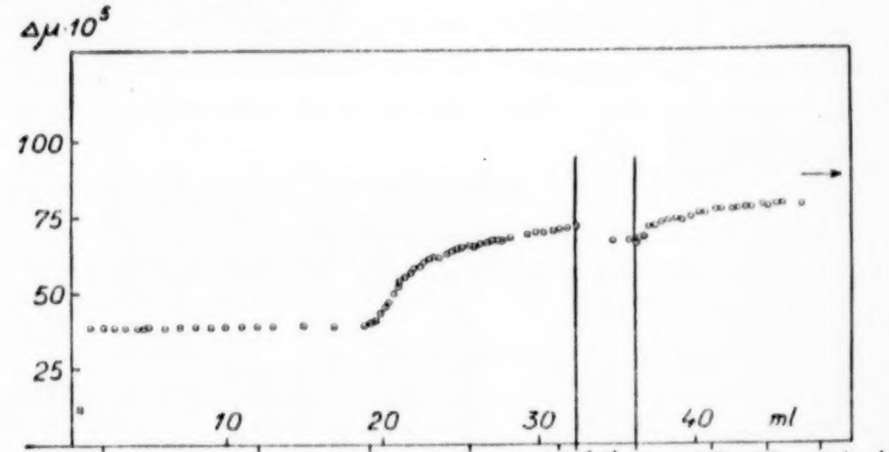


Fig. 2. Frontal analysis of a preparation of WITTE peptone (the fraction soluble between 55% and 65% saturation of ammonium sulphate, precipitated with alcohol), about 0.5% run on $100\pi + 50\pi$ ml (3.7 ml together) of Carboraffin Supra. The applied pressure was 3 kg, except between the vertical lines, where it was kept at 1 kg.

Also, diffusion can not to any appreciable extent, during an ordinary experiment, afford that spreading of the more advanced parts of an imperfect front which previously has been considered to effect a front sharpening (see, *e.g.*,[8], p. 58). On the contrary it is much more probable, that a disturbance of the front is an indication of an inhomogeneous packing. In this case, the irregularity will only be increased, because there is a channel with a sparser packing, giving a higher speed of flow just in that region.

As also emphasized by HAGDAHL[24], it is important to keep the flow velocity constant. A further proof of this statement is shown in Fig. 2. Here, the (additional) pressure was decreased from 3 kg directly to 1 kg, and then via 0 kg returned to 3 kg. The explanation of the anomaly observed is that equilibrium was not reached. When the speed was decreased, a little more of the solute had time to be adsorbed, and the concentration in the effluent was decreased. The phenomenon, although most pronounced with substances of high molecular weight, has been observed also in the case of amino acids, monosaccharides, *etc.* This indicates that an experiment should not be interrupted, and then continued later. Also, it is often deleterious to interrupt an experiment for a short while in order to obtain better fringes in the microinterferometer. Both technicians and research workers have failed in this respect and it is possible that some "false fronts" may have their origin in this procedure.

Another type of deviation from the constant flow velocity is a gradual decrease. This will occur in every frontal analysis, when a constant pressure is applied and when the resistance in the column is increased as a result of the adsorption. One needs only consider the fact that 1 gram of active carbon is capable of adsorbing, *e.g.*, 0.3 gram of phenylalanine from 0.5% aqueous solution[25], in order to understand that this effect will appear in many experiments. A phenomenon which can bring about the same effect is an increased tightness of the packing which may appear during the experiments. The gradual decrease in speed is usually not very important, but occasionally it may lead to a complete obstruction of the passage. This can be avoided by using some device giving a constant speed irrespective of the resistance in the column, or better yet, by mixing the adsorbent with some filtering aid.

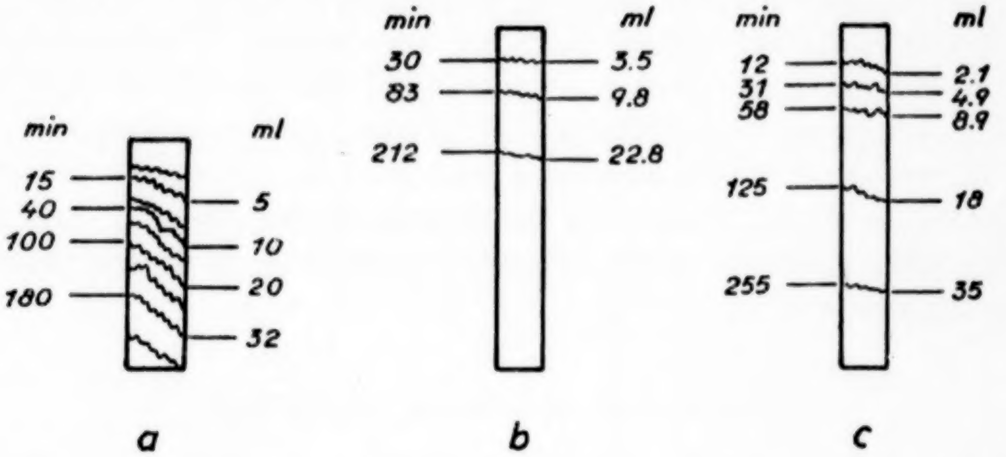
OBSERVATION OF FRONTS IN FILTERS

The front in a filter may be diffuse (lack of equilibrium, or linear isotherm) or uneven (lack of uniformity of the adsorbent, as regards adsorption capacity or quality of packing). In the case of a poor front in the effluent it may be impossible to determine whether the front inside the column is diffuse or uneven. When transparent filters are used, however, it is easy to judge this factor. In the case of an uneven but sharp front, the length of it can easily be measured, at least on the surface of the column, but in the case of a diffuse front (horizontal or oblique), it is often difficult to define its degree of unevenness. The best measure seems to be the "percent distortion" of the front, here defined as: in the column 100 times the front length in mm divided by the average length in mm that the front has moved, and in the effluent 100 times the front length in ml divided by the retention volume in ml.

It may now be said, that it has never been possible for me to reach the degree of frontal sharpness predicted by the theory. In fact, I am doubtful if it is possible, without extremely careful work, to test the theoretical formulae by practical experiments. The irregularities of a moving front normally seem to be considerably larger than the observed diffuseness of the front itself, except when the speed of flow is very high or very low.

The results from some model runs on perspex filters of normal proportions are shown in Fig. 3. In the first case, a 0.1% aqueous solution of methylene blue was run on alumina (SAVORY AND MOORE; standardized according to BROCKMAN), pre-treated by sedimentation and decantation about ten times in distilled water. The two following runs were made with a solution of 0.5% fluorescein in 12% ethanol with M/14 ammonia (arbitrary but suitable concentrations) on Carboraffin Supra, pre-treated by decantation with the solvent.

In these runs the speed of flow seems to have been rather low in comparison to the rate of adsorption. The fronts are satisfactorily sharp, but they are not horizontal. Not even those best packed in the regularly cylinder-shaped filters are quite horizontal. The best result obtained with charcoal is a "percent distortion" of about 5, which for a retention volume of 30 ml means a front length of 1.5 ml. Values of the same order of magnitude have been found by HAGDAHL[24].



a) diameter: 10 mm
length: 40 mm
10 ml per hour
last front about 16%

b) diameter: 8 mm
length: 60 mm
7 ml per hour
packed dry; last
front about 7%

c) diameter: 8 mm
length: 60 mm
9 ml per hour
packed wet; last
front about 4%

Fig. 3. Semi-schematic representation of front movements, observed in perspex filters on alumina with methylene blue (a) or on charcoal with fluorescein (b and c)

In a number of experiments the column has been scraped out in successive layers in order to observe the position of the fronts inside the column. The results were rather disappointing, even in experiments where the speed of flow was very low. It can be said that it is unwise to judge the nature of front movements merely from observations of the surface of adsorption colums (see also[29]).

At this stage of the investigation, the need was felt for an answer to the old question about the optimal shape of adsorption filters. Two attempts were made, namely, with some non-cylindrical filters and with a series of cylindrical filters of very different proportions.

The following non-cylindrical filters, all made of perspex, were tested: two funnel-shaped with upper diameters of 20 mm and heights of 50 and 30 mm terminating in 2 mm diameter channels (20 and 30 mm long respectively) drilled in perspex blocks; a third fluted (diameter 8 mm; height 60 mm) with a 0.1 mm deep thread of 240 turns in the wall; the fourth of approximately conical form 60 mm high made by turning 20 coaxial elements of diameters increasing by 0.2 mm per element from 4 mm at the base to 8 mm at the top. It was found that the types tested in the dimensions used are not superior to the ordinary cylindrical type. In some runs their behaviour has been even worse. Considering the greater difficulty with the manufacturing and packing of adsorbent, these types do not seem to have any advantage over the ordinary filters.

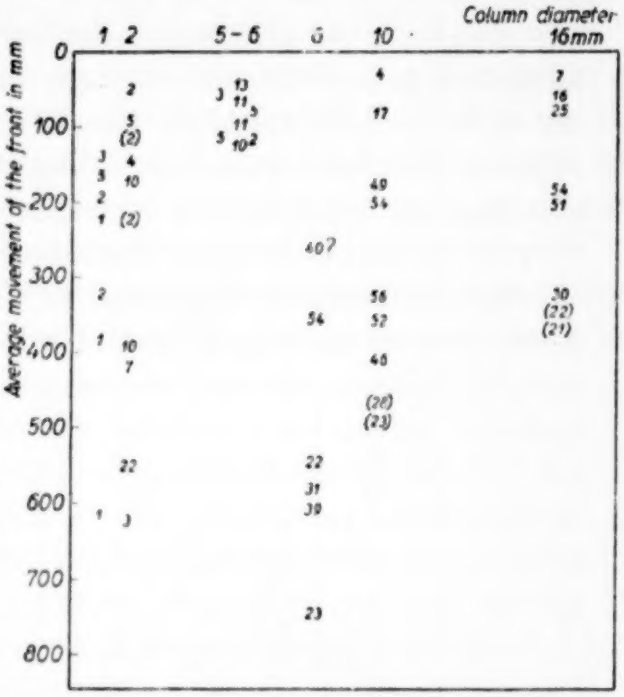


Fig. 4. Observations of front lengths during frontal analyses of 0.1 % aqueous methylene blue on alumina in glass tubes. See the text and Table II. The values in each vertical row give the front lengths in mm at successive times. Each such set of values was usually obtained in one single experiment. Numbers in brackets indicate that the speed of flow was relatively low.

The runs in cylindrical tubes with different diameters and lengths have given more interesting results. The dimensions used and some experimental conditions are given in Table II. The observations of front lengths at certain intervals have been plotted in two diagrams (Figs 4 and 5). As it would be unpractical to draw the appearance of the fronts at different times in the different columns, only the front lengths in mm are given in Fig. 4. The values should be read from above downwards for each of the six tube diameters tested.

TABLE II

MODEL RUNS WITH 0.1 % AQUEOUS METHYLENE BLUE ON ALUMINA PACKED IN GLASS TUBES

Filter			Average flow velocity ml/hour	Relative velocity of flow in the filter	Number of runs	Total time of the runs in days
Diameter mm	Length mm	Volume ml				
1	670	0.5	0.3	8	1	3
1.8	800	2.0	(0.5–3)*	(4–20)	1	11
5–6	100–150	2–4	2–10	2–8	many	0.1–1
8	1 400	70	5	2	1	2
10	1 400	110	4	1	1	5
16	1 340	270	9	1	1	4

* Occasionally stopped over night.

The general trend in these and other similar experiments is that the front length increases rapidly during the first period, then for a relatively long time fluctuates around a maximum value, and finally decreases slowly as the flow velocity decreases.

As the "percent distortion" is much more important than the front length, the former has been calculated and the values at different stages in the experiments plotted in Fig. 5. Here, the average movement of the front has been calculated in multiples of the actual tube diameter. That is to say, a front ranging from 190 to 210 mm in a tube with 8 mm diameter will be plotted as a front having 10% distortion after a movement corresponding to 25 times the tube diameter.

Despite the fact that the column diameters vary from 1 to 16 mm, all the points are grouped around one single curve. This indicates that it is the quotient: length of front movement/tube diameter which determines the appearance of fronts, almost irrespective of filter diameter. Another way of expressing this is to say that the fronts usually make a rather constant angle with the horizontal plane. In the long tubes used with alumina the tangent of this angle is about 2–4. A value as low as 1 was sometimes reached. A suitable ratio of length to diameter for the tube seems to be 100:1, which with the experimental arrangements used here gives a "percent distortion" of down to 1. In ordinary filters packed with charcoal the fronts appear more even. The tangent of the above mentioned angle is about 0.3, indicating that a filter which is 30 times as high as wide would be capable of giving a front distortion of about 1%.

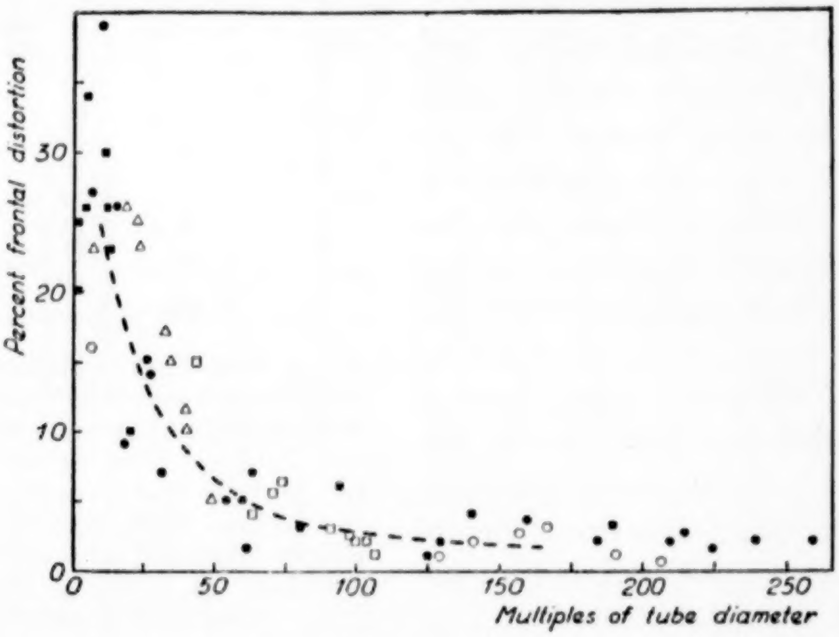


Fig. 5. "Percent frontal distortion" as a function of the distance, measured in multiples of the actual tube diameter, that the fronts have moved. See the text and also Table II and Fig. 4. o/1, •/2, □/8, △/10 and ■/16 mm tube diameter.

It is extremely difficult to pack the narrowest columns evenly, and the emptying is nearly impossible when the tube is both narrow and long. In the case of such columns the packing has been accomplished in the following way. The tube and a reservoir above it are filled with water, and then a thin suspension of alumina is poured into it during vibration (with a barber's massage apparatus). It is, even with a homogeneous adsorbent, very difficult to avoid a certain layering which may give irregular results.

In experiments, made for the purpose, filters whose lengths are 1–2 times the diameter have been found to be rather poor with respect to frontal sharpness and should not be used. This shows that the metal filter for Wofatit C in the group separation of amino acids[26] is inappropriate and should be interchanged with another which has, *e.g.*, the following dimensions: diameter 12 mm and length 55 mm*.

The above mentioned facts indicate that the narrowest columns are able to give proportionally the sharpest fronts, which fact perhaps can be utilized in critical cases. In practical work, however, these columns are not suitable because of the difficulties involved in their use. A superior method is to use the coupling together of a row of filters. The principle was first described by CLAESSON[27] for the case of large filter volumes. Independently of this, HAGDAHL has found the coupling of advantage also for the usual small filter volumes[24]. HAGDAHL uses a constriction piece between each pair of filters instead of a relatively large mixing chamber. In this way a generally applicable type of filter coupling is attained.

As regards the packing of charcoal in ordinary filters, no significant difference has been found between the dry and the wet method. However, the wet method is more convenient in routine work, where it is unnecessary to know the exact weight of the adsorbent. When coupled filters are used, the wet packing is superior, because especially in this case air must be avoided in the coupling pieces. In this connection it should be mentioned that in one case a perspex filter (diameter 8 mm; height 60 mm) packed dry with charcoal was washed with about 25 ml of distilled water for more than 4 hours without being totally freed of air in the bottom part.

FLOW IRREGULARITIES IN AND AROUND THE ADSORBENT COLUMNS

It had been suspected for a long time that the conditions of flow can be altered by a sudden change in applied pressure. Now, during the use of transparent filters, such an effect was actually observed. In one case of a frontal analysis of fluorescein on Carboraffin Supra in a glass tube, a small fluorescent spot was observed below the somewhat irregular front soon after the application of pressure. Just before this, the pressure had been released and a new portion of the solution had been added. As the front moved downwards, it overtook the small spot.

It is possible that the small movements of the adsorbent which have led to such results also take place, but to a smaller extent, in almost every experiment, thus giving imperfect fronts. A fact which lends support to this explanation has been observed in some experiments with fluorescein on charcoal in a glass tube. The fronts appeared rather uneven with some streaks extending below the main part of the fronts. In and above the tips of the streaks produced in this way, the fluorescence had a greater luminosity, which indicates that here the adsorbent was not packed as tightly to the walls of the filters as it was between the streaks. It had been observed that fluorescein will not (or very faintly?) give a fluorescence when adsorbed on charcoal. Thus, the luminosity affords a method of studying the thickness of the liquid layer in close proximity to the wall of the tubes.

---

* Also, after some use, the gold plated brass filters have been found to give off copper to the eluates when acids are used as solvents. Thus, metal filters are unsuitable for that special purpose.

Observations such as those described here have been made especially when there has been a sudden decrease or increase in the pressure applied. For this reason we are now very careful to turn the stopcocks as slowly as possible when applying or releasing a high additional pressure to the columns.

When air pressure is applied to the upper end of a filter the liquid will partly creep into the threads at the upper end, especially if there is air which can be compressed. This shows that it is advisable to use inner gaskets instead of outer ones. The best method is probably to use inner gaskets of a material which is indifferent to the liquids used, together with an outer packing, which in this case must be sufficiently compressible to enable the inner gaskets to fit tightly. One should not have liquid between the threads, because there may be a slight diffusion of solute during the run, to and from these dead spaces, through the thin liquid layer between the filter and the parts to which it is connected.

Another feature observed is that it sometimes may happen that air bubbles are left in the small holes of the perforated end plates. One or a few scattered bubbles will probably not interfere a great deal with the even percolation, but a continuous area of bubbles has a deleterious effect on the run. Usually this effect will not appear as the obligatory washing before the experiment will dissolve the bubbles or remove them in some other way. It is, however, advisable to make sure that there are no air bubbles when the experiment itself is started.

LIQUID FLOW IN MEASURING PARTS

It is a common experience that the reading of the fringes in the microinterferometer is difficult when a sharp front enters the measuring tube. HAGDAHL has shown[24] that this and related factors may give rise to erroneous results if a suitable mixer is not introduced between filter and microinterferometer. The supposed imperfect mixing of the solution has now been studied and the following observations have been made.

The flow in the microinterferometer was imitated with a colored solution in a mixer of perspex having a capillary, 1.5 mm in diameter, and 70 mm long. The mixer itself was cylindrical, with a diameter of 40 mm. The capillary was connected to a hypodermic syringe, driven by a synchronous motor and giving a constant flow of about 9 ml per hour. The solution (0.1% aqueous methylene blue) was forced into the capillary, which had previously been filled with water. Runs were made in horizontal and vertical (upwards) positions, both of which gave the same results. The appearance of the first run at two stages is shown in Fig. 6. In order that the blue solution should not be injected in a squirt into the capillary, a filter paper was placed just over its entrance, but no change was observed.

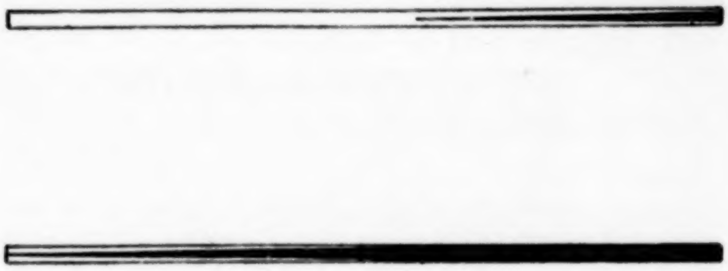


Fig. 6. Appearance of a coloured liquid, flowing in a capillary with a diameter of 1.5 mm, (speed of flow about 9 ml per hour). The length of the volume-lag is about 5 cm.

These results explain why the fringes in the microinterferometer appear as angles, when the refractive index of the flowing solution is changed. It is simply because of the well-known POISEUILLE effect, according to which the liquid in a tube flows faster in the central part than closer to the walls. Thus, a part of the solution, having come out from the filter at a slightly later time, is put into the central line of the reading tube. Nothing can prevent this if the speed of flow must be kept in a suitable region, and if the volume of the reading tube is kept very low.

Other observations of great interest for the question of $\Delta\mu$ reading have been made during the determination of the volume-lag of a new micro-cuvette. The latter, which is intended for the measurement of extinction in flowing eluates by aid of the BECKMAN Spectrophotometer, will be described in a separate article. The reading tube is 2.8 mm in diameter and 8 mm long, while the borings for inlet and outlet have a diameter of 1 mm. By the synchronous motor technique a 0.1% aqueous solution of methylene blue was forced through the cuvette at a speed of about 9 ml per hour. The appearance of the coloured stream during filling and emptying is shown in Fig. 7. In these experiments it has been found that about 5 times the volume of the measuring tube must pass before this is nearly filled with the new liquid. When the cuvette was rinsed with distilled water, about 10 times the volume was needed, before the cuvette was apparently empty. The difference between these two findings is explained by the difficulty of observing small volumes of colourless liquid in a bulk of strongly coloured solution.

As the observations just mentioned might possibly have appeared misleading as regards the accuracy of a real measurement, some control runs were made in the BECKMAN Spectrophotometer. These, in which 0.7 ml of coloured solution or water were injected by hand during about 2 minutes, indicated that 6–8 times the volume of the measuring tube was required before the light extinction had been changed by 99% of the difference between the original and the final values.

An interesting phenomenon, shown in Fig. 7, is the layering of coloured and colourless solutions in the outlet tube. This indicates that if two different concentrations simultaneously enter a capillary of the size under consideration here they may flow separately instead of mixing. This explains, why it has occasionally been possible to observe two different sets of fringes simultaneously in the microinterferometer. Also, the value of HAGDAHL's mixer[24] is clearly demonstrated.

A comparison of the results from experiments with coloured solutions in capillaries shows that it would be of no advantage to place the reading capillary of the microinterferometer in the vertical position, as the flow is not essentially dependent on the gravitational force.

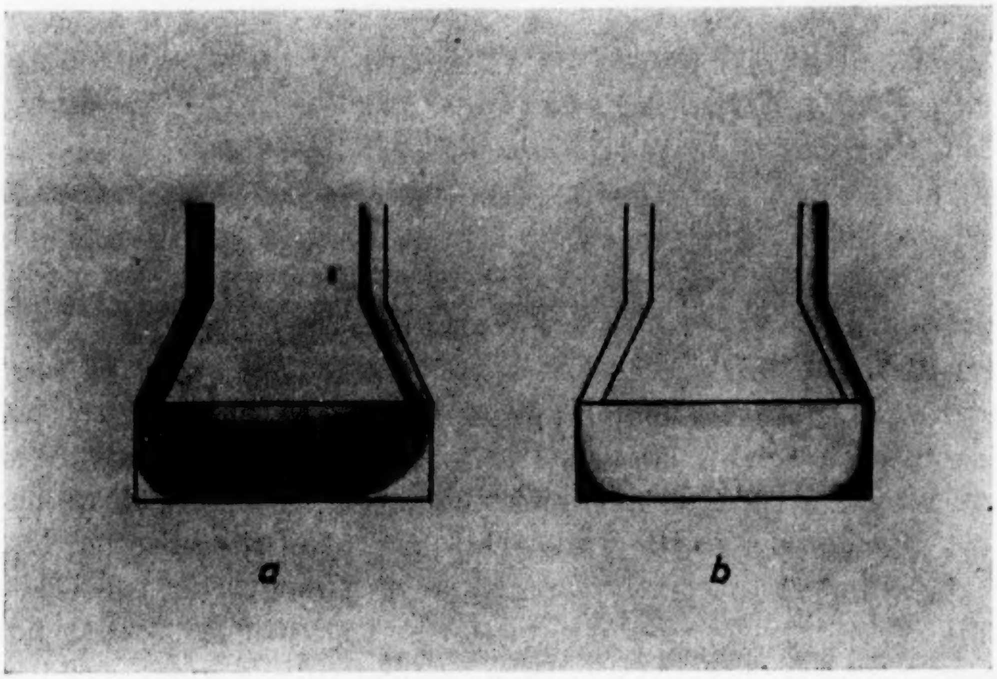


Fig. 7. Observations of the liquid flow when filling and emptying a micro-cuvette.
a) filling, 30 seconds after the start, when 0.075 ml had passed;
b) emptying, 60 seconds after the start, when 0.15 ml had passed.

LIQUID FLOW IN OUTLET TUBES

When eluate fractions are taken out from an adsorption apparatus, it is essential to transport the effluent from the bottom end of the filter to the orifice of the outlet tube without unnecessary mixing. Thus, as was just mentioned above in respect to filter couplings, the outlet tube should be free from "pockets", and also as short and narrow as possible.

Fig. 8 shows some runs made in the microinterferometer. The cuvette capillary was filled with 0.25% aqueous trypthophane and the outlet tube (diameter 1.5 mm; pocket in the joint 0.25 ml) was empty. Two runs were made with distilled water and the liquid was collected in fractions. The experiment was repeated with another outlet tube without a joint and with a diameter of 0.7 mm. The beneficial effect of this change is clearly shown in the figure. At present we are using an outlet tube with a capillary diameter of 0.3 mm, whose flow resistance is small enough to permit easy passage.

In order to demonstrate the reasons for the large volume-lag in the outlet tube, some runs were made with the synchronous motor technique described above. In this way it was possible to observe that a certain amount of the solution was left in the pocket at the ground-in joint. About 5 ml of distilled water passed, until the blue colour was nearly imperceptible. During the run a certain layering of blue and colourless liquid could be observed in all parts of the capillary above the joint.

The facts mentioned above indicate that there may have been instances where a poor separation was obtained, judging from an analysis of the effluent, but where the separation obtained in the filter was rather good.

It was thought that Telcothene sleeving (ICI, Plastic Dept, obtained from G. RISING, Stockholm) with about 0.7 mm inner diameter could be serviceable in another apparatus, where liquid had to be transported between two points. This was tested by the slow injection of coloured solution from a hand-driven syringe. The "POISEUILLE strip" was found to be about 25 cm long, *i.e.*, extending over a volume of about 0.15 ml. A new experiment was made by the alternate injection of distilled water and air into a tube filled with a coloured solution. The effect was remarkable. The thin layer of coloured solution adhering to the wall around the first air bubble was rinsed away by the first small drop of water, and the thin film after this rinsed away by the second drop, *etc.* The result was, that a number of drops of water took care of the last portion of the coloured solution, producing a very small extension of the zone, where the two liquids were mixed.

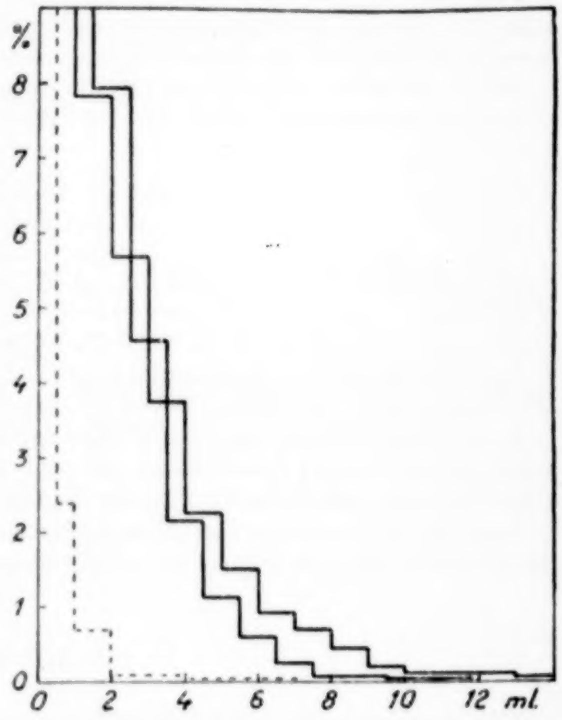


Fig. 8. Volume-lag in two outlet tubes. Continuous lines: diameter 1.5 mm, ground-in joint containing 0.25 ml; interrupted line: diameter 0.7 mm, no joint. The ordinate shows percent of original concentration.

In the case of the microinterferometer, the 0.3 mm capillary is quite sufficient. But if solutions must be transported to a more remote point with the smallest possible volume-lag, the "air bubble method" may be used to advantage. If no method for the continuous reading of concentrations is used, it is often advantageous to let the solution drop directly down from the filter itself, or through a very narrow funnel or similar device. This method is usually employed in partition chromatography.

I wish to express my sincere gratitude to Prof. A. TISELIUS for his helpfulness and kind interest throughout the course of this investigation. Miss PAULINE F. POPE has assisted with practical work and with the preparation of this article for publication, and Mr L. HAGDAHL has cooperated with me in many details and in the planning of many experiments. The vast knowledge and experience of the latter as regards the performance of adsorption analyses has been of very great assistance to me.

References p. 466/467.

This investigation is part of a research program on adsorption analysis which is financially supported by a grant from the SWEDISH NATURAL SCIENCE RESEARCH COUNCIL.

SUMMARY

The question of frontal sharpness has been studied from theoretical and practical points of view. The technical difficulties encountered have been critically examined, and all possible methods of improvement have been indicated.

Filters whose length is more than about 100 times the diameter give better fronts than filters which are short and wide.

The velocity of flow should be kept low in order to obtain even fronts. An adsorption analysis should, therefore, take a day rather than an hour, and perhaps much longer. It is possible to accomplish this without obtaining a diffusion which may spoil the frontal sharpness.

When constructing an adsorption apparatus, extreme care should be taken with the design of the parts through which the liquid is to be transported.

RÉSUMÉ

La question de l'exactitude des zones en chromatographie est étudiée au point de vue théorique et au point de vue pratique. L'auteur fait un exposé critique des difficultés techniques, et tous les perfectionnements possibles de la méthode ont été indiqués.

Les filtres dont la longueur est cent fois plus grande que leur diamètre donnent des zones meilleures que les filtres courts et larges.

La vitesse d'écoulement doit être ralentie, afin d'obtenir des zones nettes. Une analyse par adsorption devrait donc durer un jour au lieu d'une heure, et même plus. Ceci est possible, sans obtenir une diffusion pouvant gêner l'exactitude des zones.

Lors de la construction d'un appareil d'adsorption, il faut apporter beaucoup de soin au dispositif à travers lequel la solution est transportée.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Frage der genauen Zonentrennung in der Chromatographie wird vom theoretischen und vom praktischen Standpunkt aus untersucht. Der Verfasser gibt eine kritische Übersicht über die technischen Schwierigkeiten und gibt alle möglichen Verbesserungen an.

Filter, deren Länge hundertmal grösser ist als ihr Durchmesser, ergeben bessere Zonentrennung als kurze, breite Filter.

Die Durchflussgeschwindigkeit muss verringert werden, um scharfe Zonen zu erhalten. Eine Analyse durch Adsorption sollte also, statt einer Stunde, einen Tag dauern oder sogar länger. Dies ist möglich ohne Diffusionserscheinungen zu erhalten, die die Genauigkeit der Zonen beeinträchtigen können.

Beim Aufbau eines Adsorptionsapparates muss man dem Teil, durch den die Lösung geleitet wird, besondere Sorgfalt zuwenden.

REFERENCES

[1] W. A. PETERS, *Ind. Eng. Chem.*, 14 (1922) 476.
[2] A. TISELIUS, *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.*, 14 B (1940) No. 22.
[3] A. TISELIUS, *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.*, 16 A (1943) No. 18.
[4] J. N. WILSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1583.
[5] D. DE VAULT, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 532.
[6] J. WEISS, *J. Chem. Soc.*, 145 (1943) 297.
[7] E. GLÜCKAUF, *Proc. Roy. Soc. London*, A 186 (1946) 35.
[8] S. CLAESSON, *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.*, 23 A (1946) No. 1.
[9] J. E. WALTER, *J. Chem. Phys.*, 13 (1945) 332.

[10] H. C. Thomas, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 49 (1948) 161.
[11] L. G. Sillén, *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.*, 22 A (1946) No. 15.
[12] L. G. Sillén and E. Ekedahl, *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.*, 22 A (1946) No. 16.
[13] E. Ekedahl and L. G. Sillén, *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.*, 25 A (1947) No. 4.
[14] O. Arendt, *Kolloidchem. Beihefte*, 7 (1915) 212.
[15] W. Krestinskaja, *Kolloid-Z.*, 49 (1929) 395.
[16] L. Ebert and E. Waldschmidt, *Z. physik. Chem., Bodenstein Festband*, 101 (1931).
[17] G. E. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2836.
[18] N. Shilov and K. Chmutov, *Z. physik. Chem.*, 133 (1928) 188.
[19] R. Kunin and R. J. Myers, *J. Phys. and Colloid Chem.*, 51 (1947) 1111.
[20] R. Marc, *Z. Elektrochem.*, 20 (1914) 515.
[21] B. Steenberg, *Diss.*, Upsala 1944.
[22] C. J. Danby, J. C. Davoud, D. H. Everett, C. N. Hinshelwood, and R. M. Lodge, *J. Chem. Soc.*, 1946 (1946) 918.
[23] G. S. Bohart and E. Q. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 42 (1920) 523.
[24] L. Hagdahl, *to be published*.
[25] A. Tiselius, *Kolloid-Z.*, 105 (1943) 101.
[26] A. Tiselius, B. Drake, and L. Hagdahl, *Experientia*, 3 (1947) 651.
[27] S. Claesson, *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.*, 24 A (1947) No. 16.
[28] A. Tiselius and S. Claesson, *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.*, 15 B (1942) No. 18.
[29] L. Zechmeister and L. v. Cholnoky, *Die chromatographische Adsorptionsmethode*, 2nd Ed., Wien 1938, p. 76.

Received November 1th, 1948

APPLICATION OF THE CHROMATOGRAPHIC TECHNIQUE TO THE QUALITATIVE ANALYSIS OF NICKEL TRACES

by

F. BURRIEL-MARTI AND F. PINO PEREZ

Laboratories of analytical chemistry. Consejo Superior de Investigaciones Científicas
(High Council for Scientific Research), Madrid (Spain)

The chromatographic separation initiated by TSWETT in 1906 was first applied to organic analysis, and more recently it has been used in inorganic analysis with quite good results.

The phenomenon of the chromatographic adsorption of organic compounds is quite different from that of inorganic compounds, as in the former the whole molecules are adsorbed, whereas in the inorganic substances there is an actual chemical reaction between the adsorbent and the adsorbed solute, or, there is an ionic adsorption.

Among the substances used in chromatography as adsorbent supports for cations and especially of Ni, we find alumine[1, 2], for which G. L. SCHWAB AND K. JOCKERS[3] established, amongst others, a certain order of cation adsorption, which, from higher to lower, is as follows: Sb, Bi, Cr, Fe, UO_2, Hg, Cu, Ag, Zn, Co, Cd, *Ni*, Mn, independent of the anion in the solution.

In an ammoniacal solution the order is the following: Co, Zn, Cd, Cu, *Ni*, and Ag.

H. FLOOD[4] uses absorbent paper impregnated with zeolite for the analysis of mixtures of inorganic salts.

H. ERLENMEYER AND H. DAHN[5] propose the use of 8-hydroxyquinoline as a chromatographic adsorption agent, which then forms metallic hydroxyquinolates. The order in which adsorption takes place, and the colour of the zones formed, are the following: VO_3^- greyish, WO_4^{-2} yellow, Cu^{+2} green, Bi^{+3} yellow, *Ni^{+2} green*, Co^{+2} pink, Zn^{+2} yellow with green fluorescence, Fe^{+2} black, UO_2^{+2} red-orange.

H. FLOOD AND A. SMEEDSAAS[6] have studied the relation between the adsorption and the ionization of the compound which can be produced with the substances that constitute the adsorbent column and have established a relation between the two phenomenon: *Ni* and Co can be separated in different zones with glycine, as the compound Co-glycine is less ionized than the corresponding Ni one.

J. H. BEAUCOURT AND D. M. MASTERS[7] have separated *Ni* and Co in an ammoniacal solution with Al_2O_3 as adsorbent. The Fe can be determined in the presence of 10000 times its weight of Co, the chromatogram being activated with ferrocyanide.

In this note we give the results we have obtained by using *dimethylglyoxime* as "adsorbent" substance of the chromatographic column for the detection of traces of Ni in presence of different cations which can interfere, especially in the well-known reaction of TCHUSGAEFF.

The solid dimethylglyoxime reacts with aqueous solutions of Ni salts, becoming red. The colour thus obtained does not disappear on washing. By utilizing dimethylglyoxime in the column, and passing solutions of different ions through it, some of them forming insoluble dimethylglyoximates and others forming soluble compounds or not reacting, it should be possible to separate a small quantity of the former in presence of any quantity of the latter, however big. This theoretical supposition has been confirmed in practice.

The possibility of using such solid reagent for chromatographic analysis is possible only under certain conditions:

1. A sufficient chemical and mechanical stability. The reagent must not heap on during the preliminary processes nor during the passing of the solutions for investigation; it must be in the form of a powder, and it must not dissolve in these solutions, for this would cause the formation of channels and spots of low resistance, through which the liquid could short circuit the column, the rest of it not being of any use.

2. A quick reaction or adsorption between the column and the ions of the solution. The columns used are of small height and the passing of the liquids takes place quickly.

3. The possibility of using the adsorbent in many observations or of regenerating it after the use. — This condition is especially necessary in the particular case of dimethylglyoxime and whenever reagents are used which are too expensive, because even if it is possible to reduce the necessary amount by using tubes with a small diameter, it is always more than what is employed in ordinary tests.

In the case of dimethylglyoxime, we have observed that the pink stained columns of the Ni-dimethylglyoxime, of the dimensions we mention later, could be cleaned and made suitable for use again, by treating with small quantities (1 ml) of 90% acetic acid and washing them afterwards several times with distillate water. It is also possible to remove the column, dissolve it in alcohol, filter it to separate the insoluble matter, and use the solution for reactions in the ordinary way.

We have used tubes of various diameters with dimethylglyoxime alone or dimethylglyoxime + $CaCO_3$, or also mixed with $MgCO_3$. The last one was used in tubes of bigger diameter, and, naturally, these columns cannot be regenerated with acetic acid. The relative proportion is 0.2 g of dimethylglyoxime to 1 g carbonate. The columns thus formed are more compact than those with the reagent alone, because the carbonates are finely powdered. This mixture, or the reagent alone, is suspended in water and it is made to pass through a tube of about 2 dm with a constriction a quarter from one end. Over this constriction is placed a ball of cotton-wool and then an aqueous suspension of the substance that forms the column is allowed to pass. By application of suction the operation of preparing the column may be speeded up. Once the required height is reached (about 2 cm in our experiments), a small ball of cotton-wool is placed to limit the upper end. This is done to immobilize this end of the column where the red ring appears, which might otherwise be disturbed by the liquid under examination, which would render difficult the detection of small quantities.

We have observed that when Ni is made to pass through the column in an ammoniacal solution the red colour of the column is much more intense for the same quantities of Ni, than when it passes through in a neutral medium. This made us think of using columns impregnated with ammonia. The columns thus prepared do not last long. To avoid this drawback we have tried to use a column formed by dimethylglyoxime and magnesia. A suspension of both of them in a small test-tube turns pink with only 5 γ of Ni. The p_H of the suspension is between 8 and 9 as measured with the universal indicator. The preparation and the use of these columns present many difficulties, because magnesia is a very fine powder and the resulting columns are so compact that not even strong suction is able to make the test liquid pass through the column. Moreover, due to the mechanical properties ot this substance, the magnesia gets into the gaps of dimethylglyoxime between the walls of the tube. Finally, even small quantities of Fe(III) are strongly adsorbed and cause great interference. For these reasons we do not think the use of such columns are to be recommended.

The use of columns formed by dimethylglyioxime mixed with asbestos for Gooch crucible has been found to be inefficient. We have obtained the best results with columns of dimethylglyoxime alone.

In our specific case of Ni, there has been practically no need to use eluents and developing liquids.

The reaction with dimethylglyoxime is of great importance for the detection of Ni, but this reaction is interfered with, especially by Co, Fe and Pd. According to FEIGL[8] the detection of 2 γ of Ni in presence of a quantity 50 times bigger of Co is difficult. By oxidizing the Co (II) to Co (III), 1.25 γ of Ni can be detected in a quantity 200 times bigger of Co. With a special "spot-test" technique, 0.8 γ of Ni can be detected in presence of 1250 times its weight of Co. In all these tests the Co is still present during the reaction, except in the last case where it is absorbed with absorbent paper. It is clear that the presence of much Co during and after the reaction with Ni should be avoided. That is why we thought of using the reagent as a column, thus reacting the test solution and the reagent in a dynamic way. The Co, which also reacts with dimethylglyoxime, gives a soluble compound which is carried away by the flowing test- and the washing-liquids. The Ni forms an insoluble compound and is held by the upper part of the column, giving a narrow ring. There is enough reagent to react with all the Ni and Co that pass through the column, but it is easy to understand that no great amount of Co should pass because a great part of the column would disappear as a soluble cobaltous compound, forming gaps and channels which would obviate the necessary contact between the test soution and the reagent.

We have made tests with different mixtures of cations. We have had the greatest difficulty in detecting Ni in presence of both Fe (III) and Co together. Pd is more strongly held in a neutral medium, but in ammoniacal medium the contrary holds: Ni is strongly withheld whilst Pd is not.

We have observed with this technique that the anion of the salts used has little influence on the reaction; we have tried nitrates, chlorides, acetates, and sulphates.

EXPERIMENTAL PART

1. Systems containing Ni only. Limit of Detection

Repeating these experiments with columns of the same dimensions but with solutions of $NiSO_4$ without Co^{+2} and with decreasing quantities of Ni^{+2}, we have observed the colour appearing for 2 γ of Ni^{+2}, in an objectively distinguishable way. With 1 γ of Ni the reaction is uncertain, for the colour appeard in some experiments and not in others. Probably in the latter cases the colour was formed in the interior of the column and would not be visible from the outside.

When the experiments are made in an ammoniacal solution of $NiSO_4$ the reaction is more visible, the rings having a more intense colour. With a dry column one can see how it is moist becoming and coloured while the solution contains Ni^{+2}. When all the Ni of the solution has reacted the column goes on moistening but without colouring, showing an abrupt transition between the tinged zone and the coloured one.

2. Ni-Co System

A column of 7 mm diameter and 30 height formed by 0.2 g of dimethylglyoxime and 1 g of $CaCO_3$. As stock solution we used one of $NiSO_4$ with 0.1 g Ni in 100 ml and another one of cobaltous sulphate which contains one g metal in the same volume. By mixing both solutions we got other ones with Ni/Co in the proportion 1/1000, 1/2000 and 1/5000. The solutions were neutral.

We passed a certain amount of the first solution which contained 100 γ of Ni (and 1000 times more Co). We washed the column till the wash liquids were transparent. The test liquid in contact with the column became dark coloured due to the compound Co-dimethylglyoxime. After washing, a large number of pink bands in the column of Ni compound. These bands varied in number and width in the different experiments, evidently depending on the distribution of dimethylglyoxime and $CaCO_3$ which occurs at random in the different columns used. The formation of several rings and not only one in the upper part of the column, has the same explanation.

In other and identical tubes, we passed the same amount of Ni, but now in presence of 2000 times as much Co; also with $p_H = 7$. When the test liquid and the washing liquids had passed, the column had a similar appearance to the first. The colour intensity of the whole of the column was almost the same as in the previous experiments.

We let the same amount of Ni pass through exactly the same columns but now in presence of 5000 times more Co. After washing we observed pink bands which, on the whole, gave the column a pink colour of about half the intensity of former experiments. This is due probably to the fact that there was not enough dimethylglyoxime to react with all the Co that passing the column (0.5 g of Co). The reaction is quite distinguishable in an objective way (in the foregoing experiments there were 15 to 21 pink coloured bands formed) and it can be improved by increasing the proportion of dimethylglyoxime in the column.

With columns which had no cotton wool at the upper end we observed that by washing with diluted acetic acid, the foam formed at the dissolution of $CaCO_3$ took up the Ni compound. This floating of Ni has been observed by A. M. BELONSOV AND A. M. BELONSOVA[9], and both authors used it to separate $(OH)_3Fe$ and dimethylglyoxime from Ni. It is a favourable fact for the identification of Ni.

Experiments with Ni-Co$^{''}$ systems in ammoniacal medium

We used columns of 4 mm diameter and 15 mm height containing only dimethylglyoxime. These columns are more porous and the flowing of the liquids through them is quicker, so that only a light suction is needed at intervals. The solution for the tests contains:

Ni	0.0001 g
Co	1.0000 g
NH_3	10 ml
H_2O	90 ml

That is Ni/Co in the proportion 1/10000. There is no necessity to dissolve again the precipitate formed by the Co, for it is withheld by the cotton wool on the top, and does not come into contact with the reagent. When different amounts of this solution were made to pass through the tubes with the reagent column, the reaction was clearly visible when 0.2 ml had passed, which is to say detection of 0.2 γ Ni in presence of an amount of Co 10000 times greater.

Acetic Acid Medium

A column of 4 mm diameter and 20 mm height of dimethylglyoxime. As we have said before, a great concentration of acetic acid dissolves the pink coloured precipitate. Smaller quantities will reduce the sensitivity of the reaction, for we must not forget that the Ni compound is at a big dilution and is very reactive.

However this acidity need not be a great obstacle in the detection of Ni because we can always neutralize the acid solution with $CaCO_3$ or make alkaline with NH_4OH. We have prepared solution of Ni acetate by dissolving such an amount of $NiCO_3$ as contains 1 g of metal, in 5 ml of 90% acetic acid and then adding another 5 ml of acetic acid and diluting to 100 ml. One ml of this stock solution is again diluted to 100 ml thus giving another solution which contains 100 γ of Ni per ml. By passing through the column this slightly acid solution we can easily detect 5 γ of Ni.

Influence of the p_H

Columns of 4 mm diameter and 20 height. Solution of $NiCl_2$ which contains 100 γ of Ni per ml ($p_H = 7$). We can detect quite clearly 5 γ of Ni (it is not the lowest limit), in 0.05 ml of this solution.

To this same solution we added 5 ml of acetic acid at 96% ($p_H = 2$). It was not possible to detect the Ni contained in 9 ml (900 γ of Ni).

To the same solution we added 10 ml of concentrated NH_3 to neutralize the excess acetic acid ($p_H = 9$). 0.02 ml of this solution gave a clear positive reaction (less than 2 γ of Ni). The reaction was much more intense than when we passed 5 γ of Ni in a neutral medium through an identical column.

Palladium

As a stock solution we prepared solution of Cl_2Pd containing 0.5 g of Pd in 100 ml. Neutral medium. Dimethylglyoxime columns 4 mm diameter and 20 mm height. Through different columns we passed decreasing quantities of Pd. With 5 γ the reaction was very clear. With 2 γ the reaction was clear. It is convenient to operate in daylight to observe the yellow colour produced.

Ni-Pd System

Identical columns to the preceding. Neutral medium. 10 γ of Ni and 5 γ of Pd. The Palladium is held in the upper part and the Ni in the lower. The colours are very clear. With smaller quantities of Ni the reaction of the Ni is with difficulty. If we increase the amount of Ni (20 γ of Ni and 5 γ of Pd) some of the Ni may be held in the upper part of the column, which can be observed by the colour which has an orange coloured shade. If we add 5 ml of NH_3 to the same solution. 10 γ of Ni in presence of 5 γ of Pd, Ni can be seen very clearly. Pd has disappeared from the column.

Ni-Fe (II) System

We prepared a solution which contains Mohr Salt (1 g Fe), 0.01 g Ni and 5 ml NH_3. Columns like those in the preceding experiments. 10 γ of Ni in presence of an amount 100 times bigger of Fe can readily be detected. (Fe(II) is always a little oxidized to Fe(III)). When an ammoniacal solution containing Fe passes through the column, it becomes intense red, but this colour washes away with distillate water. A neutral solution of ferrous salt does not colour the column.

Fe (II)-Ni-Pd System

10 γ of Ni, 5 γ of Fe (II) and 5 γ of Pd. The reaction is clearly positive for Ni in ammoniacal medium.

Ni-Co-Fe (II) Systems (traces of Fe (III))

In presence of a rather great excess of Co and Fe with 10 γ of Ni we get no reaction (10 γ of Ni, 10000 γ of Fe and 40000 γ of Co).

The whole length of the column is tinged brownish-red; this colour disappears with difficulty when washed with acetic acid. With potassium ferrocyanide it becomes blue.

When varying the proportions, increasing the quantity of Ni (0.01 g of Ni 0.02 of Co and 0.01 of Fe (II) a little oxidized to Fe (III)), we also get the same compound as in the former case. The column gets more compact (the liquid flows through it with difficulty).

With 0.002 g of Ni, 0.0004 g Co and 0.001 of Fe the stain formed is due only to Ni dimethylglyoxime. This column, having been washed, was removed from the tube, calcined and the residue treated with HCl. There was no thiocyanate reaction for Fe.

SUMMARY

We present some experimental results of the heterogenous reaction: metal ion-solid dimethylglyoxime, which have been obtained by the chromatographic technique. The fact that a reaction occurs in a dynamic system instead of the usual static systems, permits the detection of small quantities of ions in the presence of others which interfere, and in relative concentrations of the latter much higher than usual.

As the amount of reagent which enters in the reaction is limited by its solubility in the liquid which passes it and can be modified by changing its flow, we can get the compounds with a smaller product of solubility to precipitate alone and be retained by the columns.

RÉSUMÉ

Les auteurs présentent quelques résultats expérimentaux de la réaction entre un ion métallique et la diméthylglyoxime solide, à l'aide de la technique chromatographique.

Le fait que le système est dynamique au lieu d'être statique, comme d'habitude, permet de déceler de petites quantités d'ions en présence d'autres ions qui perturbent, et pour des concentrations plus élevées de ces derniers.

La quantité de réactif entrant en réaction étant limitée par sa solubilité dans la solution qui le traverse et pouvant être modifiée suivant l'écoulement, les composés à petit produit de solubilité peuvent précipiter seuls et peuvent être retenus par la colonne.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser legen einige Versuchsergebnisse über die Reaktion zwischen einem Metallion und festem Dimethylglyoxim mit Hilfe der chromatographischen Technik dar.

Da es sich hier um ein dynamisches und, nicht wie gewöhnlich, um ein statisches System

handelt, können kleine Mengen von Ionen in Gegenwart anderer störender Ionen nachgewiesen werden, auch wenn letztere in grösseren Konzentrationen vorliegen.

Da die reagierende Menge des Reagens durch dessen Löslichkeit in der durchfliessenden Lösung begrenzt ist, und mit dem Durchfluss geändert werden kann, so können die Verbindungen mit kleinem Löslichkeitsprodukt allein ausfallen und in der Säule zurückgehalten werden.

REFERENCES

[1] G. M. Schwab, *Physikalische Methoden der Analytischen Chemie*, Leipzig, 3 (1939) 60.
[2] G. Siewert and H. Jungnickel, *Ber.*, 76 B (1943) 210.
[3] G. L. Schwab and K. Jockers, *Angew. Chem.*, 50 (1937) 691.
[4] H. Flood, *Tids. Kjemi, Bergvesen, Met.*, 17 (1937) 178.
[5] H. Erlenmeyer and H. Dahn, *Helv. Chim. Acta*, 22 (1939) 1369.
[6] H. Flood and A. Smeedsaas, *Tids. Kjemi, Bergvesen, Met.*, 2 (1942) 17.
[7] J. H. Beaucourt and D. L. Masters, *Metallurgie*, 32 (1945) 181–4.
[8] F. Feigl, *Spot Tests*, N.Y., 1939, 89.
[9] A. M. Belonsov and A. M. Belonsova, *J. Applied Chem.* (URSS), 7 (1934) 837–8.

Received November 1st, 1948

THE SEPARATION OF THE COPPER AND TIN GROUPS BY PARTITION CHROMATOGRAPHY ON PAPER

by

MICHAEL LEDERER
Sydney Technical College, Sydney, N.S.W. (*Australia*)

INTRODUCTION

Since the discovery of paper chromatography by CONSDEN, GORDON, AND MARTIN[1] as a method for qualitative analysis of amino acids, this method has also been employed for sugars[2], lower peptides[3], organic acids[4], flavine nucleotides[5] and anthocyanins[6].

In this paper the use of paper chromatography in the qualitative analysis of the Copper and Tin groups will be described.

TREY[7] used paper chromatography in testing for Cadmium in presence of Copper and the author[8] has used it for the separation of Antimony.

Partition chromatography has not previously been applied to the purpose of separating cations.

DISCUSSION

In the case of amino acids and sugars the substances separated have a common reagent, which produces coloured spots on reacting with the paper chromatogram.

This property is not present for metallic ions except for the Copper and Tin groups, which all produce coloured sulphides on holding a neutral spot over Hydrogen Sulphide vapours.

For this reason these two groups have been investigated and it was found that, with the exception of Antimony, which is strongly adsorbed on filter paper and hence produces a tail, all metallic ions have well defined R_F values* when Butanol saturated with IN–HCl is used as solvent.

EXPERIMENTAL

The technique used in these chromatograms is essentially that of WILLIAMS AND KIRBY[9] that is ascending development of the chromatogram by standing a cylinder of paper in a dish of Butanol saturated with IN–HCl for about thirty hours in a closed container.

---

* $R_F = \frac{\text{Distance travelled by metallic ion}}{\text{Distance travelled by water front}}$

References p. 480.

The spots for the Tin group are shown up by merely holding the chromatogram over Hydrogen Sulphide gas. For the Copper group, especially for Cd^{+2} and Pb^{+2}, the acidity of the paper has to be neutralized by placing the chromatogram, after draining it by standing for a few minutes on a sheet of blotting paper, into a chamber saturated with NH_3 fumes.

The paper is then held over H_2S and in addition to the spots of sulphides a dark background forms, which disappears on drying in the atmosphere overnight.

In addition to the spots of sulphides the border of the water phase gives a brown line. As the Butanol is dehydrated by its ascent, there is always an area, a few centimeters wide, covered by Butanol above the border of the water phase. It is in this area that the Mercury is found.

The amount of metallic ions necessary are very small. In all the experiments solutions were used containing 10 mg of the ion per ml. The drop used on the chromatogram was about 0.01 ml so that approximately 0.1 mg of the ion was placed on the paper.

When mixtures were used correspondingly less of the particular ion was used and good separations were recognizable with about 0.05 mg.

0.1 mg of an ion gives a spot of approximately 2 cm^2.

Nitrate ions were also added to the chromatogram as some of the metals were used as the nitrates and did not influence the results in any way.

The behaviour of each ion will now be discussed in detail.

1. *Copper*

Copper forms a well defined round spot of black colour, $R_F = 0.1$. In the presence of Lead the diffused part of the Lead spot will overlap with the Copper.

For the purpose of identification one only has to observe the colour of the paper after holding into NH_3 vapours to decide whether the blue Copper Tetramine ion is present or not.

2. *Cadmium*

The yellow spot produced by Cd^{+2} has an R_F value almost identical with Bi^{+3}. Separation of the two takes place if the chromatogram is developed for more than 15 cm when two adjacent spots, a brown Bi^{+3} above a yellow Cd^{+2}, will be formed (see Fig. 1). If the spots have not completely separated the yellow CdS can be seen, after drying, by holding the paper against the light.

The complete separation of Copper and Cadmium is very readily obtained by this method and the author wishes to advocate it for this purpose.

3. *Bismuth*

Bismuth forms a spot $R_F = 0.65$ and in spite of the fact that the ion is trivalent no adsorption on the paper could be observed.

4. *Lead*

The bulk of the Lead does not move at all but small amounts diffuse away from the original black spot and produce a zone of diffusion of about 2 cm.

5. *Mercury*

Mercuric Mercury, probably owing to the covalent nature of $HgCl_2$, is completely extracted from the aqueous phase and is found just above the border of the water front. $R_F = 1.05$ as a black spot.

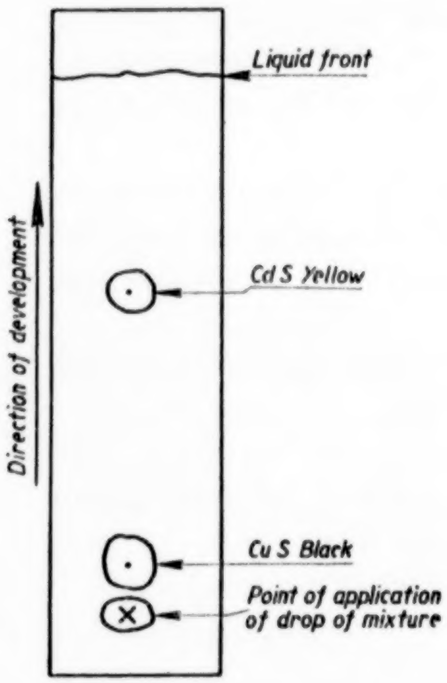

Liquid front
Direction of development
CdS Yellow
CuS Black
Point of application of drop of mixture

Fig. 1 shows the separation of Cu^{+2} and Cd^{+2} which is complete short development using Butanol saturated with 1 N HCl as solvent on a partition chromatogram on paper.

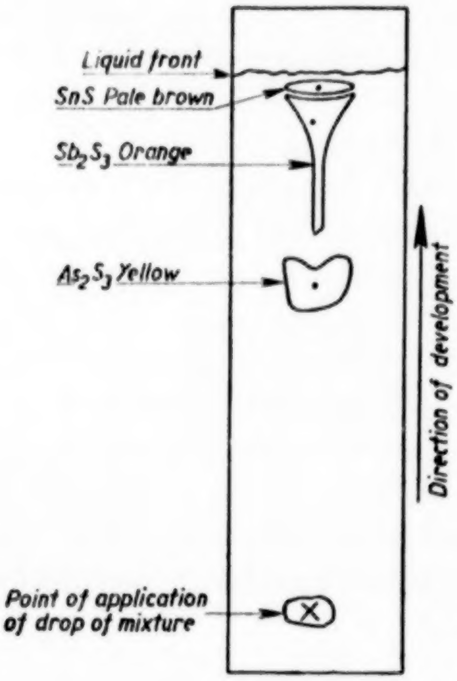

Liquid front
SnS Pale brown
Sb2S3 Orange
As2S3 Yellow
Direction of development
Point of application of drop of mixture

Fig. 2 shows the separation of As^{+3} Sb^{+3} and Sn^{+2} using Butanol saturated with 1 N HCl as solvent on a partition chromatogram on paper.

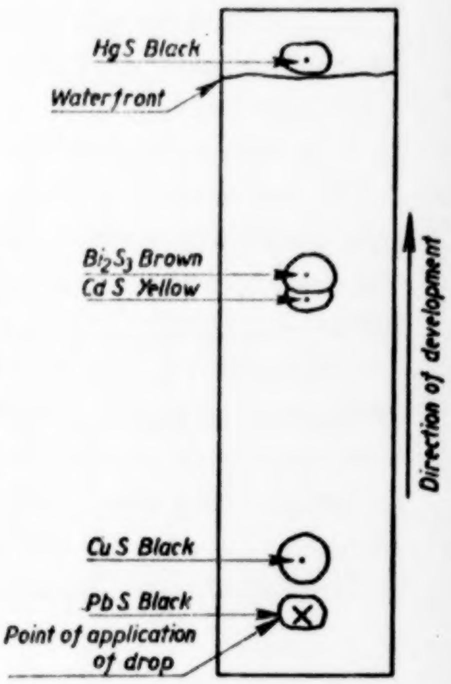

HgS Black
Waterfront
Bi2S3 Brown
CdS Yellow
Direction of development
CuS Black
PbS Black
Point of application of drop

Fig. 3 illustrates a separation of the Copper group using Butanol saturated with 1 N HCl as the solvent on a partition chromatogram on filter paper.

6. *Arsenic*

Trivalent Arsenic produces a yellow spot. $R_F = 0.67–0.73$.

7. *Antimony*

As shown in a previous paper[8] trivalent Antimony is very strongly adsorbed on paper and produces a tail (see Fig. 2 and LUGG[4]).

This adsorption makes it impossible to separate a mixture of all the Copper and Tin group metals. However it does not interfere if only As^{+3}, Sb^{+3} and Sn^{+2} are separated. For this separation a short chromatogram is made about 10 cm long. The separation is then complete as shown in Fig. 2.

8. *Tin*

Stannous Tin has an R_F value of 0.95–0.99 and travels with the water front, hence if only a small amount of Tin is present it can not be distinguished from the brown border of the water front.

CONCLUSION

The chromatographic separation of the Copper group and of the Tin group has been described. In all cases the ions were identified as the sulphides.

It is the author's opinion that the method can be of great use in microchemical analysis, especially if instead of H_2S more sensitive organic reagents are used. The method requires too much time for the general qualitative analysis, but owing to its reliability it may even supersede it in some separations.

For ordinary qualitative analysis the following separation are recommended:

The separation of Copper and Cadmium;

The separation of Antimony, Arsenic and Stannous Tin.

Both can be done in relatively short time owing to the large difference of the R_F values of these ions.

The quantitative estimation of the ions after chromatography is also feasible but no work has yet been completed by the author in this direction. Work on the other groups is at present in progress.

TABLE I

R_F VALUES FOR BUTANOL SATURATED WITH 1N HCl

Metal ion	R_F value	Colour of spot + H_2S
Cu^{+2}	0.08–0.13	Black
Cd^{+2}	0.56–0.65	Yellow
Bi^{+3}	0.61–0.68	Brown
Pb^{+2}	0.0 diffuses 2 cm	Black
Hg^{+2}	1.02–1.08	Black
As^{+3}	0.67–0.73	Yellow
Sb^{+3}	adsorb on filter paper	Orange
Sn^{+2}	0.95–0.99	Brown

SUMMARY

Both the Copper and the Tin group can be separated by partition chromatography on paper.

RÉSUMÉ

Les éléments des groupes du cuivre et de l'étain peuvent être séparés par chromatographie sur papier.

References p. 480.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Elemente der Kupfer- und Zinngruppen können durch Verteilungs-Chromatographie auf Papier getrennt werden.

REFERENCES

[1] R. Consden, A. H. Gordon, and A. J. P. Martin, *Biochem. J.*, 38 (1944) 224.
[2] S. M. Partridge, *Nature*, 158 (1946) 270.
[3] R. Consden, A. H. Gordon, and A. J. P. Martin, *Biochem. J.*, 41 (1947) 590.
[4] J. W. Lugg and B. T. Overell, *Nature*, 160 (1947) 87.
[5] J. L. Crammer, *Nature*, 161 (1948) 349.
[6] E. C. Bate-Smith, *Nature*, 161 (1948) 835.
[7] H. Trey, *Z. anal. Chem.*, 37 (1898) 743.
[8] M. Lederer, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 261.
[9] R. J. Williams and H. Kirby, *Science*, 107 (1948) 481.

Received September 1st, 1948

THE PHOTOMETRIC DETERMINATION OF BORON WITH MORIN (3 : 5 : 7 : 3′ : 4′ PENTA-HYDROXY-FLAVONE)

by

A. JEWSBURY AND G. H. OSBORN
Analytical Department, The British Drug Houses Ltd. Poole, Dorset (England)

During a consideration of the various methods proposed for the estimation of traces of boron, we have recently examined the colorimetric method of NEELAKANTAM AND RANGASWAMI[1]. This method is based on the yellow colour produced when boric acid reacts with morin and its derivatives in the presence of citric acid.

WILSON[2] first described a reaction characteristic of boric acid and 5 hydroxy and 5 methoxy flavones and flavonols, and 2 hydroxy and 2 methoxy chalkones. RANGASWAMI AND SESHADRI[3] showed that such a reaction could be used to detect boric acid. These compounds in dry acetone containing anhydrous citric acid develop a yellow colour, or become more yellow if already coloured yellow, on the addition of boric acid. Subsequently NEELAKANTAM AND RANGASWAMI[1] described the colorimetric estimation of boric acid using penta methyl quercetin (penta methyl morin). The methylated compound was used because its solution in acetone containing citric acid is almost colourless. This facilitated visual matching and enabled the use of chromate solution as artificial standards. The empirical method described covered the range 0.4 mg to 1.8 mg of boric acid and had a maximum error of 15%.

As no pentamethyl quercetin was at the authors' disposal the colour reaction with morin or 3 : 5 : 7 : 3′ : 4′ penta-hydroxy-flavone was investigated. MORIN, however, gives a yellow solution in acetone and citric acid. Although this would make visual measurement difficult, it is not a serious disadvantage for photometric measurement. A "Spekker" photoelectric absorptiometer with Ilford violet 601 filters was used for this purpose.

During the preparation of anhydrous citric acid using the method recommended by NEELAKANTAM AND RANGASWAMI, charring readily occurs and we were unable to obtain a completely dry product. In addition its solution in anhydrous acetone readily takes up water. Preliminary experiments in the preparation of a calibration graph on the "Spekker" using morin in the presence of citric acid with varying quantities of boric acid proved unsatisfactory. Whilst the best range appeared to be in those standards containing 80–160 μg boron per 30 ml of solution, in-consistent results were obtained with sufficient frequency to lead to the belief that the method was unreliable. These inconsistencies were thought to be due to the presence of water.

As tartaric acid is readily obtained in an anhydrous form it was decided to try this in the place of citric acid. Consistent result were obtained and the method was investigated in greater detail.

SOLUTIONS USED

Anhydrous Acetone

This was prepared by standing "AnalaR" acetone over fused calcium chloride for twenty-four hours and then distilling under anhydrous conditions. It was found that if the calcium chloride was merely filtered off, the soluble calcium greatly reduced the intensity of the yellow colour developed, and it is necessary, therefore, to distil the acetone. Subsequent references to acetone refer to anhydrous acetone prepared in this way.

2% w/v Tartaric Acid Solution

Dry "AnalaR" tartaric acid at 100° C for six hours. Make a 2% w/v solution in acetone and filter through a Whatman No. 541 to remove the small amount of insoluble material.

0.1% w/v Morin Solution

Commercial morin is not completely soluble in acetone and the filtering of the solution must be done in the minimum of time in order to minimize absorption of moisture from the atmosphere. This was done by first filtering through a Whatman No. 541 to remove large insoluble particles and then through a Whatman No. 42 to obtain a perfectly clear solution. The filter papers were first washed with acetone to remove any moisture present. It is necessary to prepare a fresh calibration graph for each freshly prepared morin solution since the strengths of these solutions vary slightly, or to adjust each fresh solution of morin to a known extinction by dilution with acetone. The authors have found the morin solution to be stable for at least a few weeks, whilst SANDELL[4] claims it can be kept for months.

Standard Boric Acid Solution

0.286 g boric acid "AnalaR" (dried at 100° C for 2 hours) was dissolved in 250 ml of acetone. Thus 1 ml = 200 μg boron. 50 ml of this solution were diluted to 250 ml with acetone so that 1 ml = 40 μg boron. When pipetting this solution, a filter paper pad was inserted into the mouth of the pipette to avoid contamination by moisture in the breath.

References p. 488.

FACTORS AFFECTING THE DEVELOPMENT OF COLOUR

a. Time and Temperature

The intensity of the colour develops on standing. With the highest concentration of boric acid, which we recommend for measurement, it was found to increase rapidly for the first ten minutes and then slowly for a further twenty minutes. After this time the increase is slow. This is shown in Table I.

TABLE I

Minutes	E	Rate of change of $E \times 10^3$/minute
7	0.700	
9	0.730	15
10	0.738	8
14	0.754	4
18	0.772	4.5
22	0.780	2
27	0.788	1.6
32	0.796	1.6
37	0.800	0.8
41	0.803	0.8
47	0.807	0.7
52	0.809	0.4
127	0.830	0.16

When considering this table, it should be pointed out that the strongest solution of borate used took the longest time to develop. Thus a solution containing 200 μg boron (shown in the table) would take about twice as long as a solution containing 80 μg boron to reach a relatively stable state. In the preparation of a calibration curve, therefore, it is necessary to allow all solutions to stand for that time which allows reasonable stability to be attained in the strongest solution before measurement. Thus it was found convenient to make all measurements between thirty to forty minutes after mixing. For readings taken during this time, the maximum change would be equivalent to an extinction of 0.008. This would give a maximum error in the strongest solution of 3 μg or 1.5%. For solutions containing less borate the error is smaller.

The effect of temperature was not easy to investigate due to the volatility of the solvent, but it appears that as the temperature is raised, the extinction increases, *e.g.*, a solution of $E = 0.579$ at 11.5° C had $E = 0.600$ at 17° C, and a solution which had $E = 0.591$ at 22° C had $E = 0.608$ at 24° C. All determinations were, therefore, carried out at 20° C ± 1° C.

b. The effect of Varying Concentrations of Tartaric Acid on the Blank Curve

As will be seen from Fig. 1, Curve I, extinction of the blank solution decreases with additions of tartaric acid. The colour reaches a maximum intensity when no tartaric acid is present and decreases in intensity with additions of up to 3 ml of 2% tartaric acid solution, after which further additions make little difference. It was concluded, therefore, that when using 4 ml of the morin solution, 3 ml of tartaric acid solution would be sufficient in a final dilution of 30 ml to give a blank with least intensity of colour and lowest extinction with Ilford violet 601 filters.

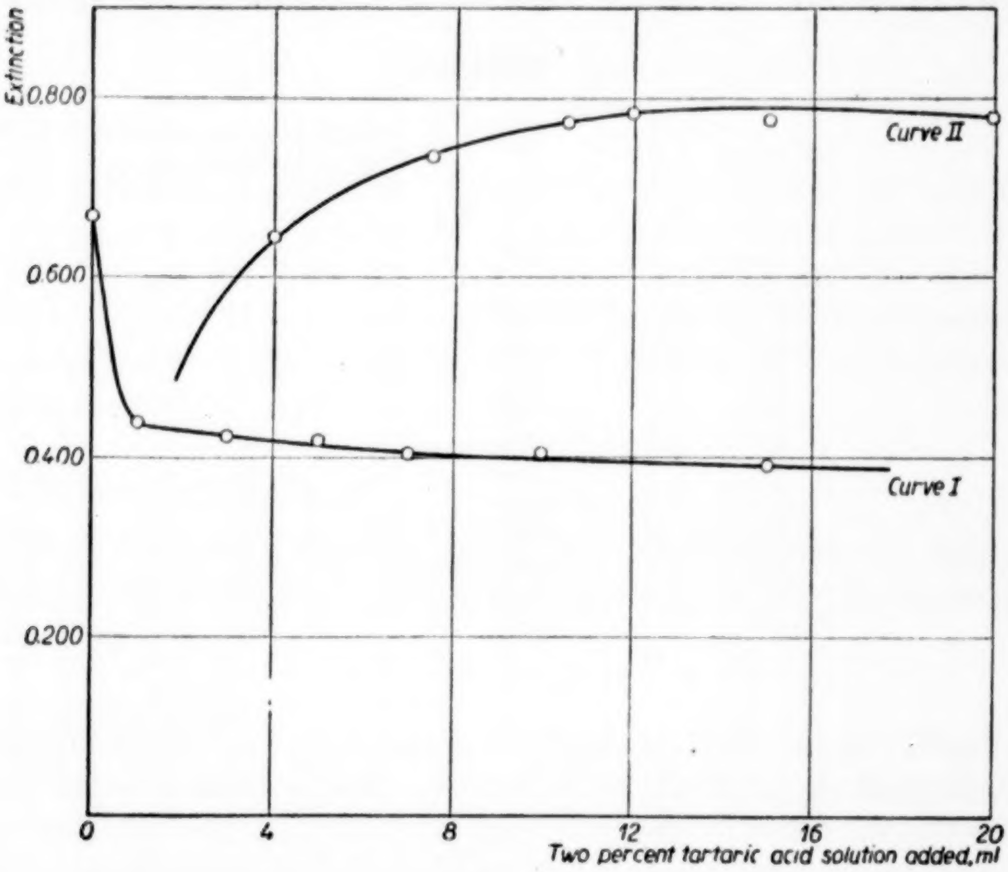


Fig. 1

c. The Effect of Varying Amounts of Tartaric Acid with Borate Present

Solutions were prepared each containing 200 μg boron and 4 ml of morin; a different amount of tartaric acid was added to each solution before making up to a final volume of 30 ml with acetone. With each solution a corresponding blank was prepared containing the same quantity of tartaric acid and morin. The extinction of each solution was measured on the "Spekker" after setting the instrument on the corresponding blank. As will be seen from the results plotted on Fig. 1, Curve II, the extinction increases with additions of tartaric acid up to 12 ml after which further additions make very little difference. Using 4 ml of morin solution it is concluded that 12 ml of tartaric acid solution are required for the development of maximum intensity of colour.

d. The Effect of Varying Amounts of Morin

Solutions were prepared each containing 80 μg boron, 12 ml of tartaric acid solutions and varying amounts of morin were added before making up to 30 ml with acetone. Corresponding blanks without the borate were prepared and the extinction measured against these. As will be seen from Table II the intensity increases with additions of morin up to a limiting value somewhere between 7 and 10 ml. With, however, a high concentration of morin a very high blank is obtained and when setting the "Spekker" on this blank a great decrease in sensitivity occurs. It was concluded, therefore, that an optimum amount of morin, balancing the loss in sensitivity of the reaction with less morin, against loss in sensitivity of the instrument with more morin, was about 4 ml.

TABLE II

MORIN, ml	E
1	0.170
3	0.375
5	0.444
7	0.559
10	0.465

e. The Effect of Water

Early experiments showed that traces of water had a great influence. An investigation into this effect showed that traces of water have an overwhelming effect on the intensity of the colour. These results are shown in Fig. 2

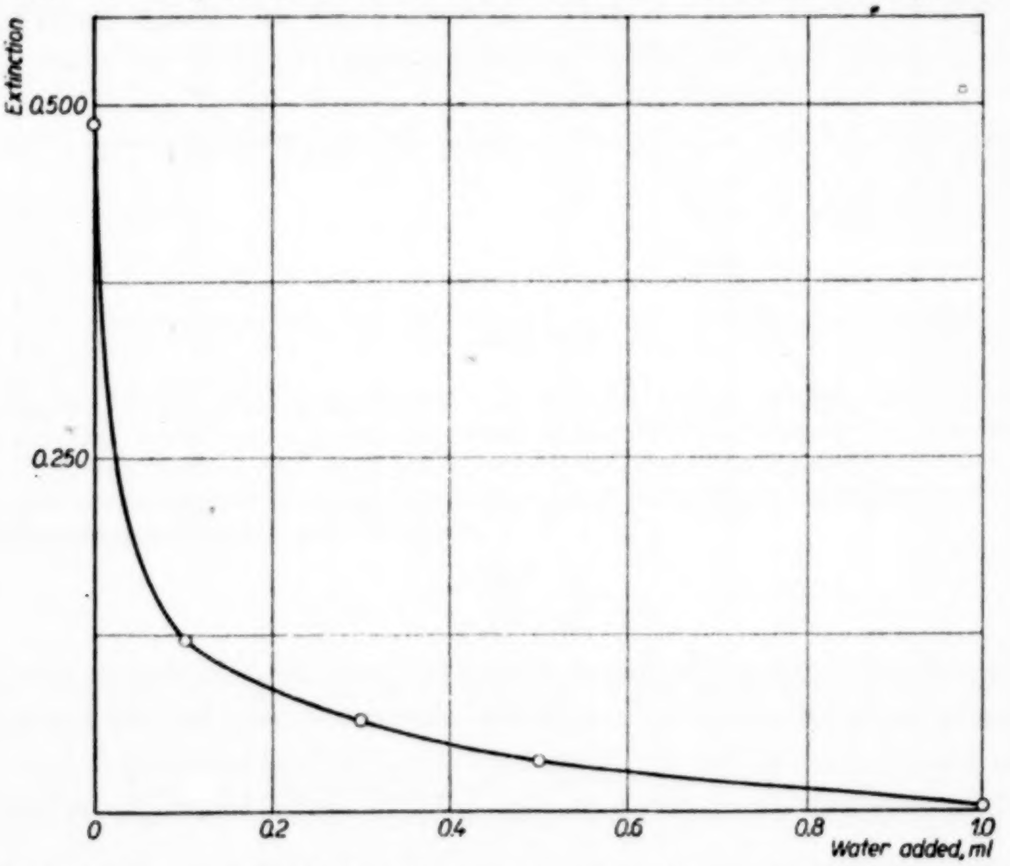


Fig. 2. Each solution contains 80 kg of boron, 4 ml 0.1 % morin, 12 ml 2 % tartaric acid before making up to 30 ml with acetone.

This effect of water on the colour suggests the possibility of a method for the determination of water in acetone and other ketones where the KARL FISCHER method does not work.

References p. 488.

PREPARATION OF THE FINAL CALIBRATION CURVE

Bearing in mind all the facts investigated regarding time, temperature, concentration of tartaric acid and morin, and the effect of water, the following procedure for the preparation of a calibration curve was adopted. Pipette into glass stoppered graduated 50 ml measuring cylinders, which have been thoroughly dried, amounts of standard borate solution equivalent to 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 and 200 μg of boron. To each add 4 ml of the morin solution, 12 ml of the tartaric acid solution, and then make up to 30 ml with acetone. Mix and allow to stand for thirty minutes. Measure within the next ten minutes on the "Spekker" in 4 cm cells using Ilford violet 601 filters, the instrument having been previously set on the blank at 1 000. Use the filament lamp and heat resisting filters. The curve prepared in this manner is given in Fig. 3. It has been found to be reproducible.

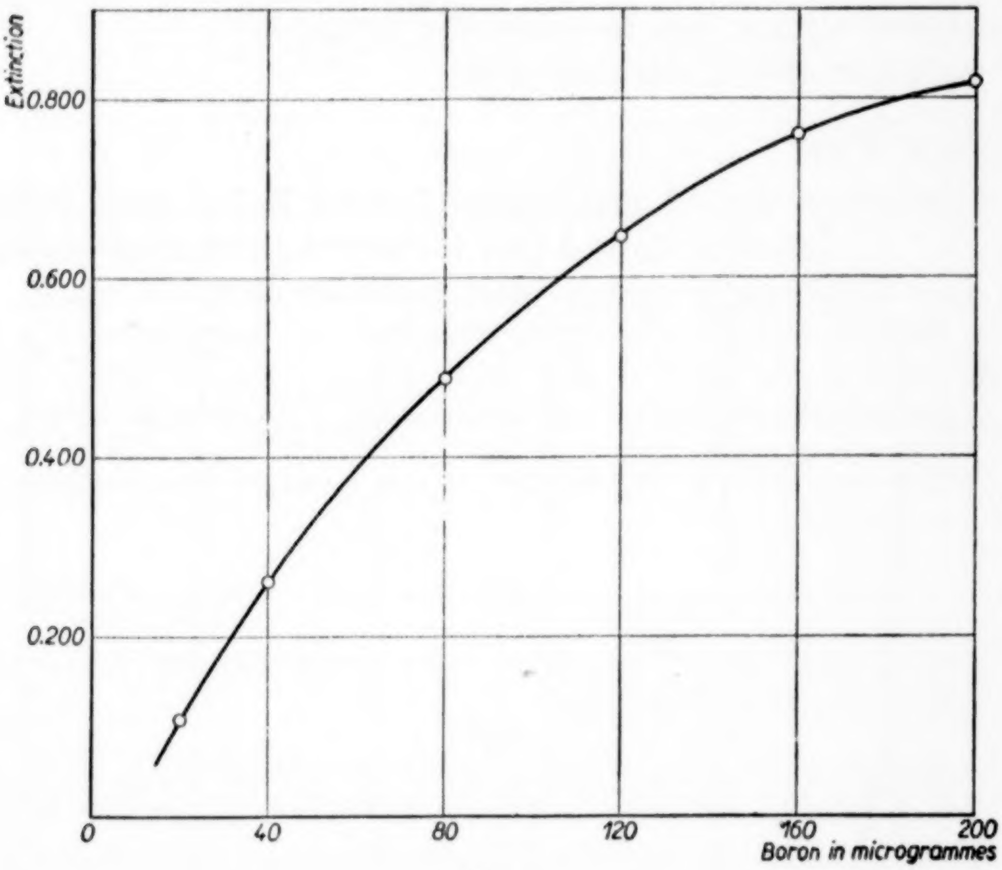


Fig. 3

REMARKS ON RANGE AND SENSITIVITY

From the above graph it will be seen that readings can be made over the whole range between 10 and 200 μg. After 200 μg, however, the graph flattens out and is, therefore, of little use for sensitive work. For practical purposes in order to obtain maximum sensitivity, it is recommended that measurement be carried out in the range 10–140 μg; above this, slight errors in drum readings cause serious discrepancies. If, therefore, amounts of more than 140 μg are indicated, it would be advisable to make aliquots if high accuracy is desired.

APPLICATION

Preliminary experiments on the application of this reaction to the determination of boron in materials other than boric acid, *e.g.*, in plant materials, have been tried but so far without success. It has been found that if the boron is isolated from the plant ash by distillation in methyl alcohol as methyl borate, the methyl alcohol present inhibits the reaction. All attempts to remove the methyl alcohol without loss of boron or without the introduction of other interfering substances have so far been unsuccessful. It is hoped to continue this investigation.

ACKNOWLEDGMENT

The authors thank the DIRECTORS OF THE BRITISH DRUG HOUSES LIMITED for permission to publish these results. Thanks are also due to PROFESSOR W. BAKER, M.A., D.Sc., F.R.S., University of Bristol, and to Dr. D. J. D. NICHOLAS, Long Ashton Research Station, Bristol for helpful discussion.

SUMMARY

An investigation into the determination of traces of boron as boric acid by development of a yellow colour with morin in an anhydrous solution of tartaric acid in acetone, has been carried out. It has been shown that boron can be estimated accurately over the range 20 to 200 μg boron, using a photometric method. Factors influencing the development of the colour reaction have been examined and discussed.

RÉSUMÉ

Des recherches ont été effectuées sur le dosage de traces de bore (acide borique). La morine donne en solution anhydre d'acide tartrique, dans l'acétone, une coloration jaune avec l'acide borique.

On peut doser ainsi, par photométrie, avec précision, 20 à 200 μg de bore.

Les divers facteurs qui influencent la coloration ont été examinés et discutés.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Bestimmung von Spuren von Bor als Borsäure auf Grund der Gelbfärbung mit Morin in einer wasserfreien Lösung von Weinsäure in Aceton wurde untersucht. Es wurde gezeigt, dass 20 bis 200 μg Bor photometrisch genau bestimmt werden können. Die verschiedenen Faktoren, welche die Farbentwicklung beeinflussen wurden auch untersucht und diskutiert.

REFERENCES

[1] K. Neelakantam and S. Rangaswami, *Proc. Indian Acad. Sci.* (1943).
[2] C. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* (1939) 2303.
[3] S. Rangaswami and Seshadri, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 16A (1942) 129.
[4] E. B. Sandell, *Colorimetric Determination of Traces of Metal,* Interscience Publishers, Inc., (1944) p. 153.

Received February 1st, 1949

CONDUCTIMÉTRIE DES COMPLEXES CYANÉS DU MERCURE (II) APPLICATION AUX DOSAGES

par

R. GAUGUIN

Laboratoire de Chimie Analytique de l'Ecole de Physique et de Chimie de Paris (France)

Les principaux dosages du mercure actuellement utilisés sont les suivants:

1. *Formation du complexe* $Hg(SCN)_2$. L'excès de thiocyanate est mis en évidence au moyen d'ions Fe^{+3}. C'est la meilleure méthode de dosage du mercure. Pourtant, l'existence de plusieurs complexes successifs diminue la netteté du virage, de sorte que la concentration minimum qui peut être dosée est $5 \cdot 10^{-3}$. Par ailleurs[1], la température et l'acidité de la solution influent sur le point équivalent. Le dosage ne peut être effectué en présence d'halogénure.

2. *Acidimétrie par formation du complexe* $Hg\,I_4^{-2}$. On précipite HgO par un excès de soude, neutralise exactement, ajoute un excès d'iodure et les ions OH^- libérés par la réaction

$$HgO + 4\,I^- + H_2O \rightarrow HgI_4^{-2} + 2OH^-$$

sont titrés par l'acide en présence de phénolphtaléine. C'est une bonne méthode de dosage, bien que l'erreur finale soit égale à la somme des erreurs sur les deux neutralisations. La soude employée ne doit pas être carbonatée.

3. *Formation du complexe* $HgCl_2$. On verse la solution mercurique dans la solution de chlorure et le point équivalent est mis en évidence au moyen d'un indicateur turbidimétrique: diphénylcarbazide, nitroprussiate, etc. . . .[2]. Cette méthode est peu précise et nécessite une correction mesurée au cours d'un essai à blanc. La grandeur de la correction atteint 12% pour une solution 10^{-3} M.

4. *Acidimétrie par formation de* $Hg(CN)_2$. La solution de $HgCl_2$ est neutralisée exactement, et additionnée de cyanure dont l'excès est titré par acidimétrie. Ici encore l'erreur finale provient des erreurs sur les deux neutralisations. Cette méthode présente diverses variantes qui offrent le même inconvénient[3].

5. *Dosages potentiométriques*. Les dosages par formation de $HgCl_2$, $Hg(SCN)_2$, HgI_2 peuvent être suivis potentiométriquement avec une erreur plus faible que dans les cas précédents[4]. De même, on peut titrer potentiométriquement l'ion Hg^{+2} par réduction à l'aide des sels titaneux Ti^{+3} [5].

Ces méthodes, si elles sont plus précises que les volumétries ordinaires, ont l'inconvénient d'être plus longues.

Bibliographie p. 513.

I. APPAREILS ET SOLUTIONS TITRÉES

1. *Solutions titrées*

a) La solution de nitrate mercurique utilisée s'obtient par dissolution d'oxyde HgO "pour analyses" dans un faible excès d'acide nitrique. On dose l'ion Hg^{+2} par une solution de thiocyanate de potassium selon la méthode décrite ci-dessus (1).

Le thiocyanate lui-même est dosé par gravimétrie du thiocyanate d'argent. Le titre de la solution mercurique est 0.01762 ± 0.00005 M. On dose l'acidité libre de cette solution par la soude, en présence de chlorure en excès pour éviter la précipitation de sels basiques, en utilisant l'hélianthine comme indicateur. Le titre est 0.01335 ± 0.00002 N.

b) La solution de cyanure de potassium utilisée, obtenue par dissolution de cyanure de potassium "pour analyses", est titrée par gravimétrie de l'argentocyanure d'argent précipité en milieu acide. Son titre est de 0.2172 ± 0.0002 M.

c) Nous utilisons accessoirement une solution d'acide nitrique 0.1627 N et une solution de potasse 0.1610 N.

2. *Appareils de mesure*

a) La conductivité de la solution est mesurée au moyen d'un pont de mesure "Philoscope Philips MS–342" qui permet de mesurer les résistances à 0.1–0.5% près, selon la grandeur de la résistance.

La cellule de mesure est constituée par deux lames de platine platiné dont la distance est maintenue rigoureusement constante par un bâti de verre. Sa constante est de 1.42. Pour éviter les phénomènes de polarisation on alimente la cellule par du courant alternatif de 1 000 $c.sec^{-1}$ sous une tension de 1 volt fournie par un générateur "Philips type MS 348".

Avant chaque mesure de résistance, on agite la solution jusqu'à ce que la résistance lue ne varie plus.

La température est contrôlée et maintenue constante à ½ degré près, ce qui en général se réalise automatiquement lorsque les solutions utilisées sont à la température ambiante.

b) Les mesures de p_H et de potentiel d'oxydo-réduction s'effectuent avec le potentio-p_H-mètre Jouan muni d'une électrode de référence au calomel et d'une électrode indicatrice de platine (pour les potentiels d'oxydo-réduction) ou d'une électrode de verre pour les p_H. Les potentiels sont mesurés à 1 mV près et les p_H à 0.05 unité près.

II. VARIATIONS DE LA CONDUCTIBILITÉ D'UNE SOLUTION MERCURIQUE LORS DE L'ADDITION DE CYANURE

1. *Solution 10^{-2} M de mercure (II)*. 50 ml de la solution de nitrate mercurique 0.01762 M sont additionnés de 50 ml d'eau et titrés par le cyanure 0.2172 M. La

Bibliographie p. 513.

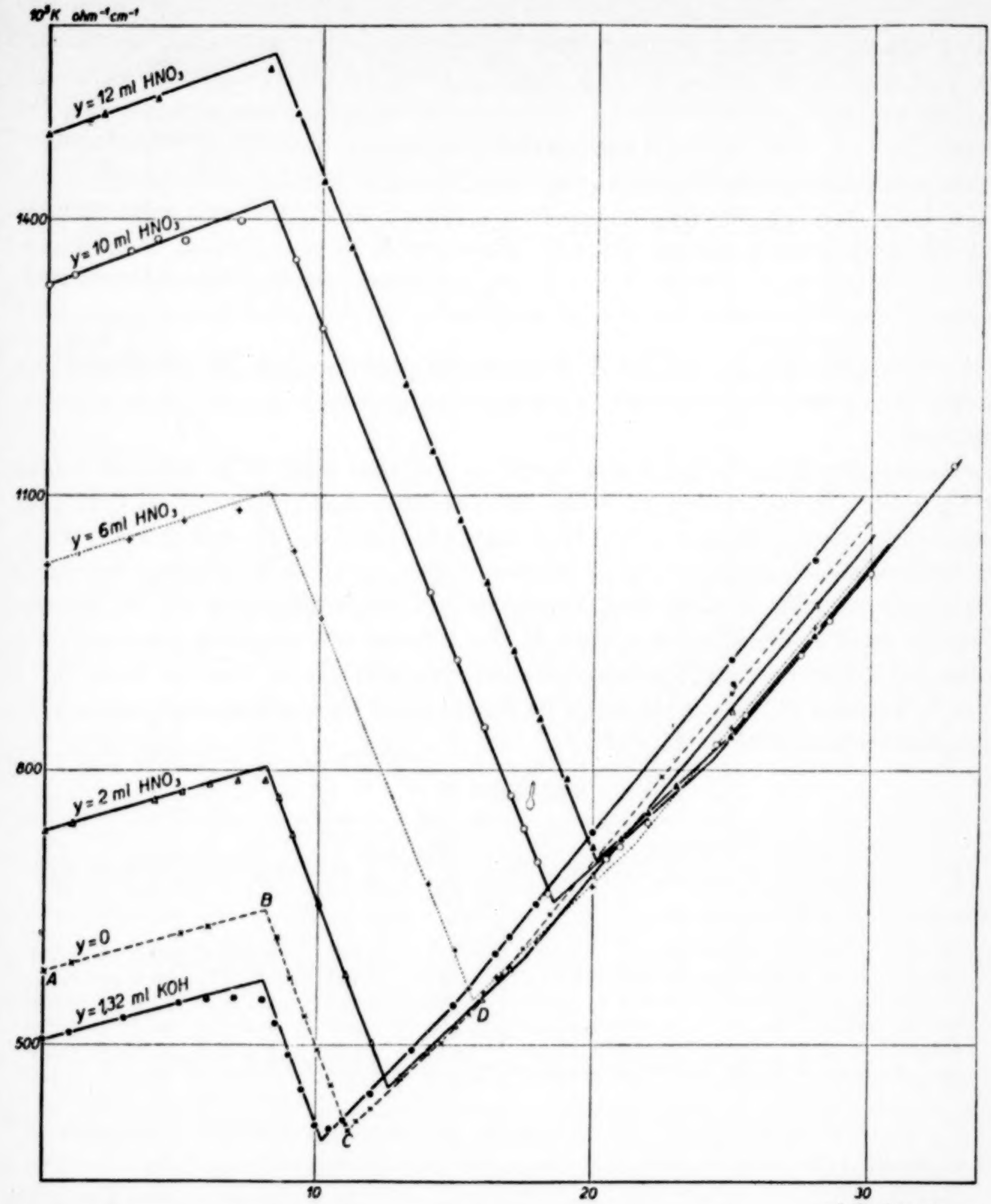


Fig. 1. Variation de la conductance d'une solution mercurique au cours de l'addition de cyanure. Influence de l'acidité initiale

conductibilité mesurée, corrigée en tenant compte du changement de volume (mais sans tenir compte de la constante de la cellule), varie comme l'indique la courbe y = 0 de la Fig. 1.

On observe trois cassures aux points B, C, et D. Le Tableau I donne les volumes

Bibliographie p. 513.

TABLEAU I

Points	Cyanure versé								
	volume en ml							v moyen ml	C ions g/litre
B	8.09	8.09	8.05	8.14	8.07	8.04	8.14	8.08	$1.756 \ 10^{-2}$
C	11.15	11.16	11.20		11.17	11.07	11.16	11.15	$2.422 \ 10^{-2}$
D	16.0		15.90			16.0	15.8	15.9	$3.456 \ 10^{-2}$

v, et les concentrations totales C de cyanure pour lesquels se produisent ces cassures. Les concentrations sont calculées en supposant le volume de la solution constant.

Les concentrations initiales des corps en solution sont $M = 8.81 \cdot 10^{-3}$ ions Hg^{+2} par litre et $H = 6.675 \cdot 10^{-3}$ ions H^+ par litre. Les cassures B et C se produisent respectivement pour $C = 2\,M$ (à 0.4% près) et $C = 2\,M + H$ (à 0.3% près).

2. *Influence de l'acidité libre de la solution initiale.* 50 ml de la solution de nitrate mercurique 0.01762 M sont additionnés de quantités variables (y) de potasse 0.1610 N ou d'acide nitrique 0.1627 N. Le volume est complété chaque fois à 100 ml par addition d'eau. Les résultats sont traduits par les courbes de la Fig. 1 et par le Tableau II, où sont calculés les écarts entre les abscisses des points B, C, et respectivement $2\,M$, $2\,M + H$.

TABLEAU II

y ml	B			C				D	
	V ml	$10^2\,C$	%	V ml	$10^2\,C$	$2M+H$	%	V ml	$10^2\,C$
1.32 KOH	7.93	1.723	— 2.2	10.26	2.228	2.217	+ 0.5	15.6	3.392
0 NO_3H	8.10	1.759	— 0.2	11.14	2.420	2.429	— 0.4	15.8	3.435
2 NO_3H	8.03	1.757	— 0.3	12.67	2.752	2.755	— 0.1	17.4	3.740
6 NO_3H	8.16	1.770	+ 0.5	15.71	3.412	3.406	+ 0.2	21.5	4.670
10 NO_3H	8.19	1.778	+ 0.5	18.70	4.062	4.056	+ 0.2	24.3	5.280
12 NO_3H	8.18	1.776	+ 0.8	20.20	4.387	4.382	+ 0.1	25.0	5.440

Les résultats montrent que:

— la cassure B se produit toujours (aux erreurs d'expérience près) pour $C = 2\,M$.

— la cassure C se produit toujours pour $C = 2\,M + H$.

Le volume de cyanure versé pour passer des points C aux points D reste voisin de 5.2 ml; ceci correspond à une variation de C égale à $1.12 \cdot 10^{-2}$ ion CN^-/litre. Ce nombre qui est indépendant de l'acidité (H) est compris entre M ($8.81 \cdot 10^{-3}$) et $2\,M$ ($1.762 \cdot 10^{-2}$).

3. *Action des halogénures.* 50 ml de la solution de nitrate mercurique sont additionnés de 5 ml de KCl 0.923 N et 45 ml d'eau. Au cours du titrage par le

Bibliographie p. 513.

cyanure, la conductance K de la solution varie comme l'indique la courbe 1 de la Fig. 4. La courbe a la même allure générale que les précédentes, seule la partie AB présente une pente plus grande.

La présence de chlorure ne change pas l'abscisse des cassures.

4. *Influence de la dilution.* Les mêmes mesures ont été répétées sur des solutions de différentes concentrations.

a) dilution en l'absence de chlorure et d'un excès d'acide. Les résultats traduits par les courbes de la Fig. 2 montrent que

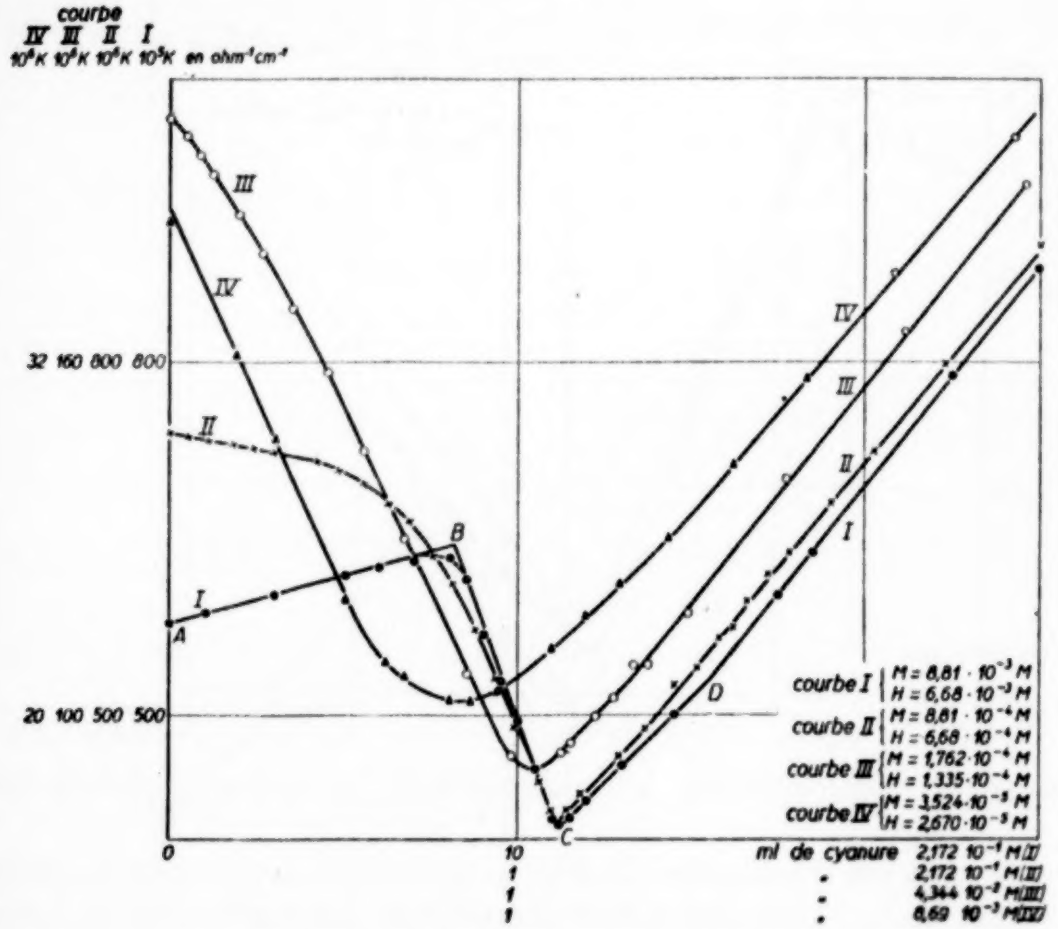


Fig. 2. Influence de la dilution sur les courbes conductimétriques

— lorsque la dilution augmente la cassure B fait progressivement place à un arrondi de plus en plus grand, puis disparaît complètement. L'intersection des tangentes à la courbe en A et C correspond à une quantité de cyanure variable.

— la cassure C se produit toujours pour la même abscisse tant que les concentrations du mercure et de l'acide sont supérieures à 10^{-3}. Au-delà, elle est remplacée par un arrondi de plus en plus grand qui se produit pour un volume de cyanure décroissant.

— la partie CD des courbes reste sensiblement superposable à elle-même lorsque les concentrations sont supérieures à $5 \cdot 10^{-4}$, puis elle se déplace vers de plus grandes conductivités (relatives) lorsque les concentrations diminuent.

Bibliographie p. 513.

— la conductance initiale des solutions diminue moins vite que les concentrations. Par exemple, en diluant 10 ou 50 fois la solution initiale, la conductivité n'est divisée que par 7.8 et 29.

b) dilution en présence d'un excès d'acide. La Fig. 3 montre que la présence d'un excès d'acide retarde l'effet de la dilution sur la cassure B (les courbes I et II correspondent respectivement aux courbes I et II de la Fig. 2). La pente de la partie AB varie dans le même sens que les concentrations.

La conductance est divisée par 9.2, lorsque les concentrations sont divisées par 10.

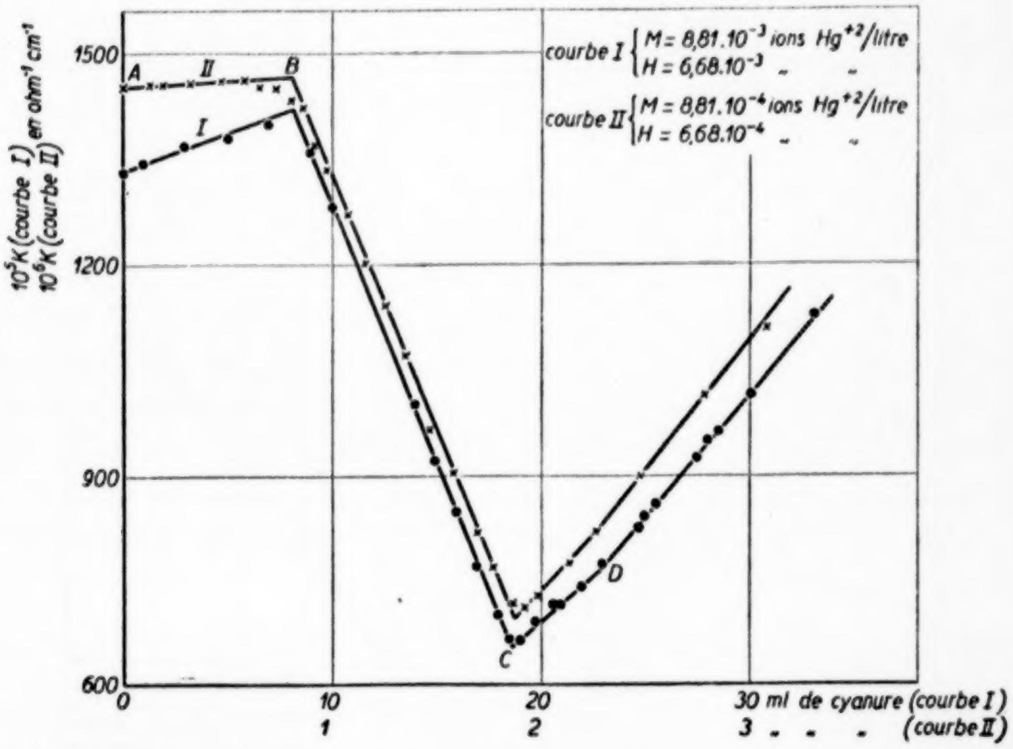


Fig. 3. Influence de la dilution sur les courbes conductimétriques en présence d'un excès d'acide

c) dilution en présence de chlorure. La Fig. 4 montre que la présence de chlorure (en quantité cinq fois plus grande que la quantité de mercure) rend les courbes homothétiques: la conductance varie exactement comme la concentration des solutions. La cassure B subsiste pour une quantité de cyanure exacte à moins de 0.7%, tant que la concentration du mercure est supérieure à 10^{-4} ions Hg^{+2}/litre.

Le comportement du point C et de la partie CE des courbes n'est pas altéré par la présence de chlorure. A la limite [$(Hg^{+2}) = 10^{-5}$ M], la partie BC a pratiquement disparu comme en l'absence de chlorure.

Les courbes de la Fig. 5 montrent qu'il faut au moins 2 fois plus de chlorure que de mercure pour que la partie AB soit rectiligne. Dans le cas contraire, on observe une cassure supplémentaire F telle que la quantité de cyanure nécessaire pour passer de F à B est égale à quelques % près (en milieu de concentration 10^{-4}) à la quantité de chlorure. L'addition de chlorure abaisse la conductivité initiale des solutions.

Bibliographie p. 513.

III. INTERPRÉTATION DES COURBES

Les phénomènes observés peuvent s'interpréter comme conséquence de la formation successive des complexes $HgOH^+$, $Hg(OH)_2$, $Hg(CN)_2$, $[Hg(CN)_4]^{-2}$ ou $HgOH^+$, $Hg(OH)_2$, $Hg(CN)_2$, $H_2[Hg(CN)_4]$.

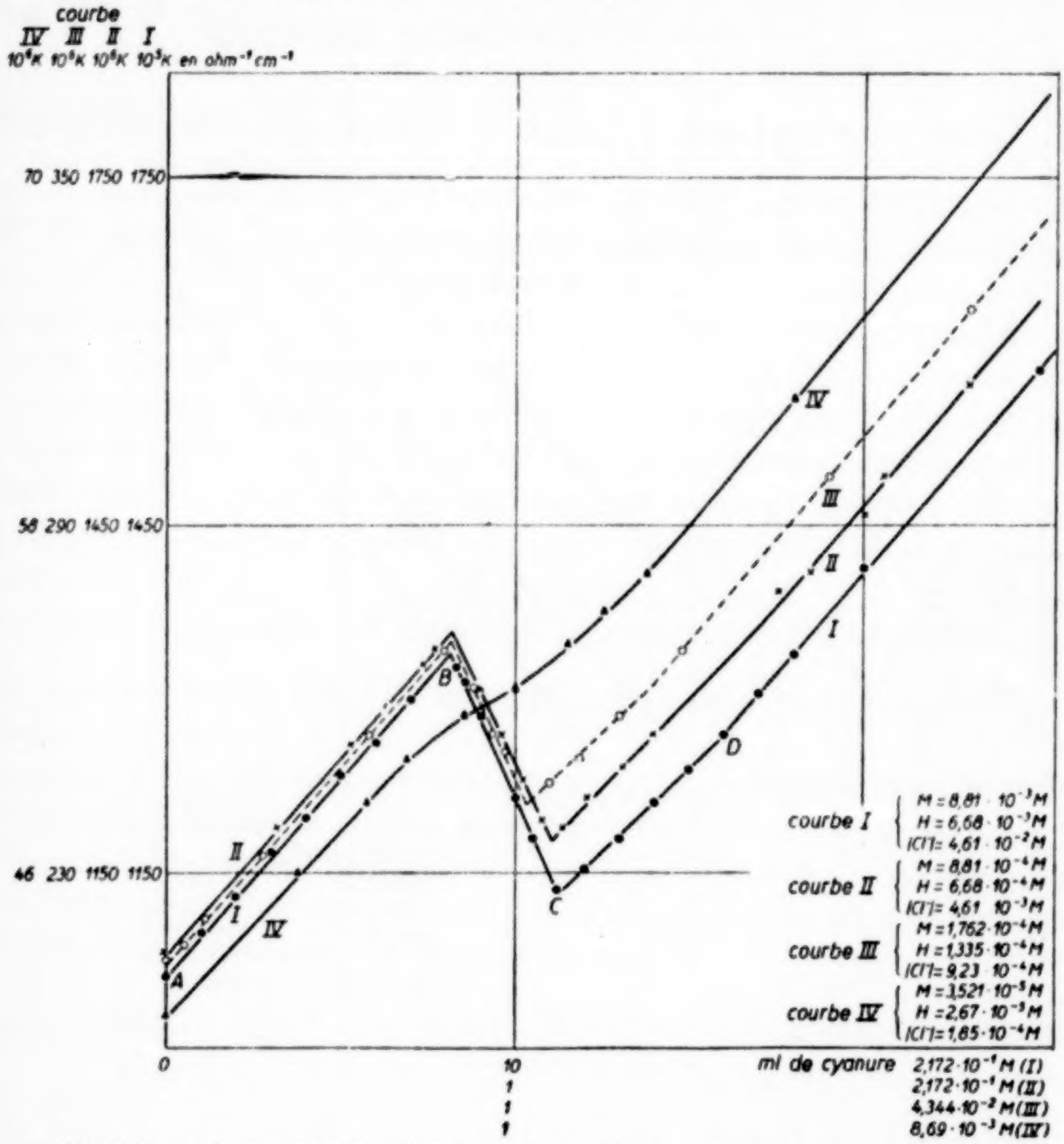


Fig. 4. Variation de la conductivité d'une solution mercurique contenant des ions chlorhydriques au cours de l'addition de cyanure

Première Hypothèse: Supposons que le p_H de la solution soit suffisamment faible pour que les 2 dissociations de l'acide Hg^{+2}, H_2O soient négligeables:

$$Hg^{+2}, H_2O \rightleftarrows HgOH^+ + H^+$$
$$HgOH^+, H_2O \rightleftarrows \downarrow Hg(OH)_2 + H^+$$

Lorsqu'on verse du cyanure dans cette solution, les réactions suivantes se produisent:

a) $$Hg^{+2} + (2\,CN^- + 2\,K^+) \rightleftarrows Hg(CN)_2 + 2\,K^+ \qquad (1)$$

Bibliographie p. 513.

Soit X la conductivité de la solution (après la correction de dilution et en tenant compte de la constante de la cellule) et C la concentration qu'aurait le cyanure s'il n'y avait pas réaction.

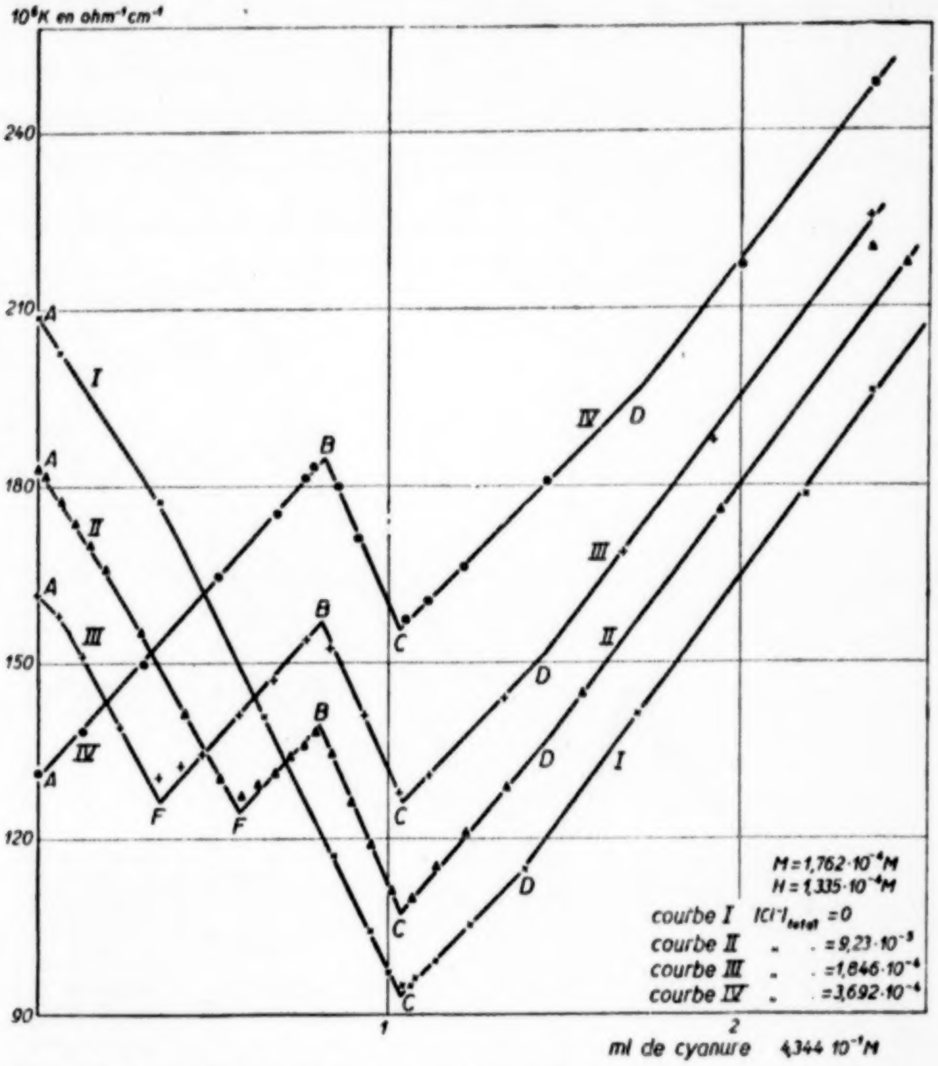


Fig. 5. Influence de la dilution sur les courbes conductimétriques lorsque la solution contient un halogénure

La pente de la conductivité $\frac{dX}{dC}$ est égale à $\Lambda_{K^+} - \Lambda_{Hg^{+2}}$, Λ_{K^+} et $\Lambda_{Hg^{+2}}$ étant les conductivités équivalentes des ions K^+ et Hg^{+2}. Cette réaction se poursuit tant qu'il reste du mercure, c'est-à-dire jusqu'à ce que $C = 2\,M$ (***M*** étant la concentration totale des ions Hg^{+2}).

b) $$H^+ + (CN^- + K^+) \rightleftarrows HCN + K^+ \qquad (2)$$

Pour cette réaction $\frac{dX}{dC} = \Lambda_{K^+} - \Lambda_{H^+}$. La pente mesurée (240 ohms^{-1} cm^2) est en bon accord avec la pente théorique (255 ohms^{-1} cm^2). L'écart est dû au fait que

Bibliographie p. 513.

le calcul utilise les conductivités équivalentes à dilution infinie, alors que les mesures ont été effectuées en solution de force ionique $4 \cdot 10^{-3}$.

Cette réaction se poursuit tant qu'il reste des ions H^+. Il faut donc ajouter après avoir formé le complexe $Hg(CN)_2$ une concentration H de cyanure, soit au total $2\,M + H$ (H étant la concentration initiale d'acide).

c) $$Hg(CN)_2 + (2CN^- + 2K^+) \rightleftarrows Hg(CN)_4^{-2} + 2K^+ \qquad (3)$$

Nous avons alors $\frac{dX}{dC} = \Lambda_{K^+} + \Lambda_{Hg(CN)_4^{-2}} > 0$. La conductivité croît tant qu'il reste du complexe $Hg(CN)_2$, c'est-à-dire pendant l'addition d'une concentration $2\,M$ de cyanure. Le troixième point équivalent doit donc se produire pour $C = 4\,M + H$. En fait ce complexe n'est pas très stable, la courbe conductimétrique présente un grand arrondi. Par ailleurs cette courbe est d'un degré supérieur à deux[6] et la construction des tangentes n'a pas une signification précise. Remarquons que l'angle des deux tangentes étant très faible une petite erreur sur l'une de celles-ci — par exemple l'erreur produite en confondant la tangente et l'asymptote — provoque un déplacement assez grand du point de rencontre. Ces différentes raisons peuvent expliquer que le point D ne corresponde pas à $C = 4\,M + H$.

d) l'excès de cyanure fait croître la conductivité avec une pente $\frac{dX}{dC} = \Lambda_{K^+} + \Lambda_{CN^-} = 135$ ohms^{-1} cm^2. La pente expérimentale est 132 ohms^{-1} cm^2 (en milieu de force ionique égale à $5 \cdot 10^{-4}$).

Dans cette hypothèse nous admettons que vis-à-vis des ions CN^- les complexes sont de moins en moins stables dans l'ordre $Hg(CN)_2$, HCN, $Hg(CN)_4^{-2}$.

Deuxième Hypothèse: Supposons encore que le p_H de la solution soit suffisamment faible pour qu'il ne se forme pas d'ions basiques ou d'hydroxydes.

La suite de réactions peut être la suivante:

a) $$Hg^{+2} + (2CN^- + 2K^+) \rightleftarrows Hg(CN)_2 + 2K^+ \quad \text{(1) comme précédemment}$$

b) $$Hg(CN)_2 + 2H^+ + (2CN^- + 2K^+) \rightleftarrows H_2[Hg(CN)_4] + 2K^+ \qquad (4)$$

Nous avons encore $\frac{dX}{dC} = \Lambda_{K^+} - \Lambda_{H^+}$. S'il y a suffisamment de complexe $Hg(CN)_2$ pour que la réaction soit limitée par les ions H^+ ($H < 2\,M$) cette réaction se produit jusqu'à $C = 2\,M + H$.

Dans le cas contraire, la réaction s'arrête lorsque les molécules $Hg(CN)_2$ ont disparu, c'est-à-dire lorsque $C = 4\,M$. Dans ce cas, il reste des ions H^+ à la concentration H–$2\,M$ qui disparaissent ensuite par la réaction

$$H^+ + (CN^- + K^+) \rightleftarrows HCN + K^+ \qquad (3)$$

La pente est encore égale à $\Lambda_{K^+} - \Lambda_{H^+}$. Il ne doit pas se produire de cassure au point $C = 4\,M$. Cette réaction (3) dure jusqu'à ce que tous les ions H^+ soient consommés, soit jusqu'à $C = 4\,M + (H - 2\,M) = 2\,M + H$. La droite $X = f$ (v) garde donc la même pente entre les points d'abscisse $C = 2\,M$ et $C = 2\,M + H$ quel que soit le rapport $\frac{H}{2\,M}$.

c) La réaction suivante dépend de la quantité d'acide.

— Si la solution initiale contient un excès d'acide tout le mercure est à l'état de $H_2[Hg(CN)_4]$. En règle générale, l'acide complexé est plus fort que l'acide complexant. Ainsi HCN est un acide faible de p_K 9.1 alors que l'acide $H[Ag(CN)_2]$ est un acide fort[7]. Le renforcement de l'acide doit varier parallèlement à la stabilité du complexe. Si le complexe $[Hg(CN)_4]^{-2}$ est insuffisamment stable l'acide $H_2[Hg(CN)_4]$ est plus fort que HCN tout en restant un acide faible. Il en résulte que l'addition de cyanure à la solution provoque les réactions

$$H_2[Hg(CN)_4] + (CN^- + K^+) \rightleftarrows H[Hg(CN)_4]^- + HCN + K^+ \tag{5}$$

$$H[Hg(CN)_4]^- + (CN^- + K^+) \rightleftarrows [Hg(CN)_4]^{-2} + HCN + K^+ \tag{6}$$

Les deux réactions correspondent à des pentes

$$\frac{dX}{dC} = \Lambda_{K^+} + \Lambda_{H[Hg(CN)_4]^-} \qquad \text{(réaction 5)}$$

et

$$\frac{dX}{dC} = \Lambda_{K^+} + 2\,\Lambda_{Hg(CN)_4^{-2}} - \Lambda_{H[Hg(CN)_4]^-} \qquad \text{(réaction 6)}$$

— Si la solution initiale ne contient pas un excès d'acide, le mercure est à l'état de $H_2[Hg(CN)_4]$ et de $Hg(CN)_2$. Le cyanure ajouté commence par complexer $Hg(CN)_2$ ou neutraliser $H_2[Hg(CN)_4]$.

Dans le premier cas les réactions sont

$$Hg(CN)_2 + (2\,CN^- + 2\,K^+) \rightleftarrows [Hg(CN)_4]^{-2} + 2\,K^+ \tag{7}$$

et simultanément

$$[Hg(CN)_4]^{-2} + H_2[Hg(CN)_4] \rightleftarrows 2\,H[Hg(CN)_4]^- \tag{8}$$

soit globalement

$$Hg(CN)_2 + H_2[Hg(CN)_4] + (2\,CN^- + 2\,K^+) \rightleftarrows 2\,H[Hg(CN)_4]^- + 2\,K^+ \tag{9}$$

Dans le deuxième cas, c'est la réaction (5) qui se produit simultanément, d'après les hypothèses précédentes (réaction 4), avec la réaction

$$Hg(CN)_2 + 2\,HCN \rightleftarrows H_2[Hg(CN)_4] \tag{10}$$

La réaction globale s'écrit donc

$$Hg(CN)_2 + H_2[Hg(CN)_4] + (2\,CN^- + 2\,K^+) \rightleftarrows 2\,H[Hg(CN)_4]^- + 2\,K^+$$

comme la réaction (9). Les deux cas sont donc équivalents.

Bibliographie p. 513.

S'il y a suffisamment d'acide $H_2[Hg(CN)_4]$ la réaction (9) se poursuit jusqu'à disparition de $Hg(CN)_2$, puis est suivie des réactions (5) et (6).

Dans le cas contraire le complexe $Hg(CN)_2$ restant réagit selon (3).

Les pentes correspondantes sont:

$$\frac{dX}{dC} = \Lambda_{K^+} + \Lambda_{H[Hg(CN)_4]^-} \qquad \text{(réaction 9)}$$

$$\frac{dX}{dC} = \Lambda_{K^+} + \Lambda_{Hg(CN)N)_4^{-2}} \qquad \text{(réaction 3)}$$

Ces diverses réactions ne sont pas quantitatives, et les pentes correspondantes sont très voisines; on ne peut pas déceler de point équivalent net, ni différencier les cas de l'acide en excès ou en défaut.

Ces réactions aboutissent finalement à la formation complète du complexe $[Hg(CN)_4]^{-2}$ et doivent donc nécessiter en tout une concentration $C = 2\,M$ de cyanure. Le dernier point équivalent devrait se produire pour $C = 4\,M + H$.

d) enfin l'excès de cyanure provoque une variation de conductivité avec une pente $\frac{dX}{dC} = \Lambda_{K^+} + \Lambda_{CN^-}$.

Remarques: 1) Pour la facilité de l'exposé nous n'avons admis que l'existence du complexe le plus plausible $[Hg(CN)_4]^{-2}$. Il est bien évident que l'arrondi de la courbe après le deuxième point équivalent peut être dû à $[Hg(CN)_3]^-$ (le point D correspondrait alors à $C = 3\,M + H$) ou à la succession des complexes $[Hg(CN)_3]^-$ et $[Hg(CN)_4]^{-2}$. La courbe expérimentale ne permet pas de conclure.

2) Les deux hypothèses permettent d'expliquer la courbe conductimétrique obtenue et ne peuvent être distinguées par cette dernière.

Action du p_H. Supposons maintenant que des ions basiques que nous écrivons $HgOH^+$ existent en quantité non négligeable, mais qu'il n'y ait pas d'hydroxyde $Hg(OH)_2$, ni de nitrate basique. Les ions Hg^{+2} et $HgOH^+$ sont en équilibre. Si le p_H est constant leurs activités restent dans le même rapport $\frac{|HgOH^+|}{|Hg^{+2}|} = \frac{K}{|H^+|}$ avant et après formation d'une molécule du complexe $Hg(CN)_2$. Les quantités d'ions $HgOH^+$ et Hg^{+2} qui ont réagi selon les réactions

$$Hg^{+2} + (2CN^- + 2K^+) \rightleftarrows Hg(CN)_2 + 2K^+ \qquad (11)$$

$$HgOH^+ + H^+ + (2CN^- + 2K^+) \rightleftarrows Hg(CN)_2 + 2K^+ + H_2O \qquad (12)$$

doivent être aussi dans le même rapport. On peut donc écrire la réaction globale

$$\alpha\, Hg^{+2} + (I - \alpha)HgOH^+ + (I - \alpha)H^+ +$$
$$(2CN^- + 2K^+) \rightleftarrows Hg(CN)_2 + 2K^+ + (I-\alpha)H_2O \qquad (13)$$

Bibliographie p. 513.

$$\text{avec } a = \frac{1}{1 + \dfrac{K}{|H^+|}}$$

$$\text{Dans ce cas } \frac{dX}{dC} = \Lambda_{K^+} - \left[a\,\Lambda_{Hg^{+2}} + (1 - a)\,\frac{\Lambda_{HgOH^+} + \Lambda_{H^+}}{2} \right]$$

Du fait de la forte conductivité des ions H^+, la pente doit diminuer et même devenir négative lorsque a diminue, c'est-à-dire lorsque le p_H augmente.

Pratiquement, au cours du dosage la réaction consomme des ions H^+, le p_H augmente et la pente diminue (en valeur algébrique), on obtient donc une courbe conductimétrique incurvées vers les faibles conductivités.

Avec les précédentes conventions d'écriture, la variation de conductivité est calculable à partir des quatre équations

$$(Hg^{+2}) + (HgOH^+) = M - \frac{C}{2} \qquad (HgOH^+) = (H^+) - H \qquad \frac{|HgOH^+|\,|H^+|}{|Hg^{+2}|} = K_1$$

$$\frac{dX}{dC} = \Lambda_{K^+} + 2\,\Lambda_{Hg^{+2}}\,\frac{d(Hg^{+2})}{dC} + \Lambda_{HgOH^+}\,\frac{d(HgOH^+)}{dC} + \Lambda_{H^+}\,\frac{d(H^+)}{dC}$$

La résolution de ce système — en confondant les activités et les concentrations — donne

$$\frac{dX}{dC} = \Lambda_{K^+} - \left[\Lambda_{Hg^{+2}}\,(y - K_1) + (\Lambda_{H^+} + \Lambda_{HgOH^+})\,\frac{K_1}{2}\right]\frac{1}{y}$$

$$\text{avec } y = \left[(H - K_1)^2 + 4\,K_1\left(M + H - \frac{C}{2}\right)\right]^{1/2}$$

Lorsqu'on dilue la solution y tend vers K_1 et nous retrouvons

$$\lim \left(\frac{dX}{dC}\right)_{M,\,C,\,H \to 0} = \Lambda_{K^+} - \frac{\Lambda_{HgOH^+} + \Lambda_{H^+}}{2}$$

Au contraire en milieu acide concentré, K_1 devient négligeable devant y et nous retrouvons

$$\lim \left(\frac{dX}{dC}\right)_{H \gg K_1} = \Lambda_{K^+} - \Lambda_{Hg^{+2}}$$

Pour expliquer les phénomènes observés, nous sommes obligés d'admettre que lorsque la dilution est trop grande et le p_H trop faible, un autre phénomène se produit. C'est probablement la précipitation de l'hydroxyde $Hg(OH)_2$ qui reste à l'état colloïdal, car la solution ne change pas d'aspect. La réaction de formation du complexe $Hg(CN)_2$ s'écrit maintenant

$$\begin{aligned} x\,Hg^{+2} + y\,HgOH^+ + (1 - x - y)Hg(OH)_2 + (2 - 2x - y)H^+ + \\ (2CN^- + 2K^+) \rightleftarrows Hg(CN)_2 + (2 - 2x - y)H_2O + 2K^+ \qquad (14) \end{aligned}$$

Si le p_H est suffisamment grand et s'il se forme peu de $HgOH^+$, la réaction se réduit à

$$\mathrm{Hg(OH)_2} + 2\,\mathrm{H^+} + (2\,\mathrm{CN^-} + 2\,\mathrm{K^+}) \rightleftarrows \mathrm{Hg(CN)_2} + 2\,\mathrm{H_2O} + 2\,\mathrm{K^+} \qquad (15)$$

La pente $\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}C}$ tend vers $\Lambda_{\mathrm{K^+}} - \Lambda_{\mathrm{H^+}}$.

Le système est défini par $\frac{|\mathrm{HgOH^+}|\,|\mathrm{H^+}|}{|\mathrm{Hg^{+2}}|} = \mathrm{K_1} \quad \frac{|\mathrm{H^+}|^2}{|\mathrm{Hg^{+2}}|} = \mathrm{K_2}$

$$(\mathrm{Hg^{+2}}) + (\mathrm{HgOH^+}) + (\mathrm{Hg(OH)_2}) = M - \frac{C}{2} \text{ et } 2(\mathrm{Hg(OH)_2}) + (\mathrm{HgOH^+}) = (\mathrm{H^+}) - H$$

en représentant par $(\mathrm{Hg(OH)_2})$ le quotient de la quantité d'hydroxyde précipité par le volume de la solution.

$$\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}C} = \Lambda_{\mathrm{K^+}} + 2\,\Lambda_{\mathrm{Hg^{+2}}} \frac{\mathrm{d}(\mathrm{Hg^{+2}})}{\mathrm{d}C} + \Lambda_{\mathrm{HgOH^+}} \frac{\mathrm{d}(\mathrm{HgOH^+})}{\mathrm{d}C} + \Lambda_{\mathrm{H^+}} \frac{\mathrm{d}(\mathrm{H^+})}{\mathrm{d}C}$$

La résolution des équations donne

$$\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}C} = \Lambda_{\mathrm{K^+}} - \mathrm{y}\left[4\cdot\Lambda_{\mathrm{Hg^{+2}}}\,\mathrm{x} + \Lambda_{\mathrm{H^+}}\sqrt{\mathrm{K_2}} + \Lambda_{\mathrm{HgOH^+}} \frac{\cdot\,\mathrm{K_1}}{\sqrt{\mathrm{K_2}}}\right]$$

$$\text{avec} \quad \mathrm{y} = \left[\left(\frac{\mathrm{K_1}}{\sqrt{\mathrm{K_2}}} + \sqrt{\mathrm{K_2}}\right)^2 - 8\left(2\,M - C + H\right)\right]^{-\frac{1}{2}}$$

$$\text{et} \quad 4\,\mathrm{x} = -\left(\frac{\mathrm{K_1}}{\sqrt{\mathrm{K_2}}} + \sqrt{\mathrm{K_2}}\right) + \sqrt{\left(\frac{\mathrm{K_1}}{\sqrt{\mathrm{K_2}}} + \sqrt{\mathrm{K_2}}\right)^2 - 8\left(2\,M - C + H\right)}$$

La pente est donc en général une fonction de C. Le calcul montre que $\frac{\mathrm{d}^2X}{\mathrm{d}C^2} < 0$; la courbe tourne donc sa concavité vers les faibles conductivités. Lorsqu'on dilue la solution acide d'ions $\mathrm{Hg^{+2}}$ le terme $8(2\,M - C + H)$ peut devenir beaucoup plus petit que $\left(\frac{\mathrm{K_1}}{\sqrt{\mathrm{K_2}}} + \sqrt{\mathrm{K_2}}\right)^2$. Il en résulte que, lorsque M, C et H tendent vers zéro:

$$\lim \mathrm{x} = 0 \qquad \lim \mathrm{y} = \frac{1}{\frac{\mathrm{K_1}}{\sqrt{\mathrm{K_2}}} + \sqrt{\mathrm{K_2}}}$$

et par suite $\lim \left(\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}C}\right)_{M,C,H \to 0} = \Lambda_{\mathrm{K^+}} - \left[\Lambda_{\mathrm{H^+}} \frac{\mathrm{K_2}}{\mathrm{K_1} + \mathrm{K_2}} + \Lambda_{\mathrm{HgOH^+}} \frac{\mathrm{K_1}}{\mathrm{K_1} + \mathrm{K_2}}\right]$

Si $\mathrm{K_1} \ll \mathrm{K_2}$ $\qquad \lim \left(\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}C}\right) = \Lambda_{\mathrm{K^+}} - \Lambda_{\mathrm{H^+}}$.

Ceci correspond au fait que l'ion basique $\mathrm{HgOH^+}$ se dismute presque complètement en $\mathrm{Hg(OH)_2}$ et $\mathrm{Hg^{+2}}$ (8). La réaction de formation du complexe $\mathrm{Hg(CN)_2}$ est réduite à la réaction (15).

Si $\mathrm{K_1}$ et $\mathrm{K_2}$ sont peu différents on doit observer une pente plus grande que

Bibliographie p. 513.

$\Lambda_{K^+} - \Lambda_{H^+}$, puisque dans la formule une certaine fraction de Λ_{H^+} est remplacée par la même fraction de Λ_{HgOH^+} qui est plus faible que Λ_{H^+}.

En résumé les courbes $X = f(C)$ doivent en général être incurvées vers le bas. Cependant si la somme des concentrations $2\,M - C + H$ devient suffisamment grande ou suffisamment petite, les courbes s'aplatissent et deviennent progressivement des droites dont les pentes tendent respectivement vers

$$\Lambda_{K^+} - \Lambda_{Hg^{+2}}$$

ou

$$\Lambda_{K^+} - \left(\frac{K_2}{K_1 + K_2}\,\Lambda_{H^+} + \frac{K_1}{K_1 + K_2}\,\Lambda_{HgOH^+}\right)$$

Ceci est en accord avec les pentes expérimentales dont la Fig. 6 donne la variation en fonction du logarithme de $2\,M + H - C$. Les points non cerclés représentent des pentes à l'origine ($C = 0$) et les points cerclés des pentes au cours des dosages ($C \neq 0$). Ces deux sortes de points se placent sur la même courbe.

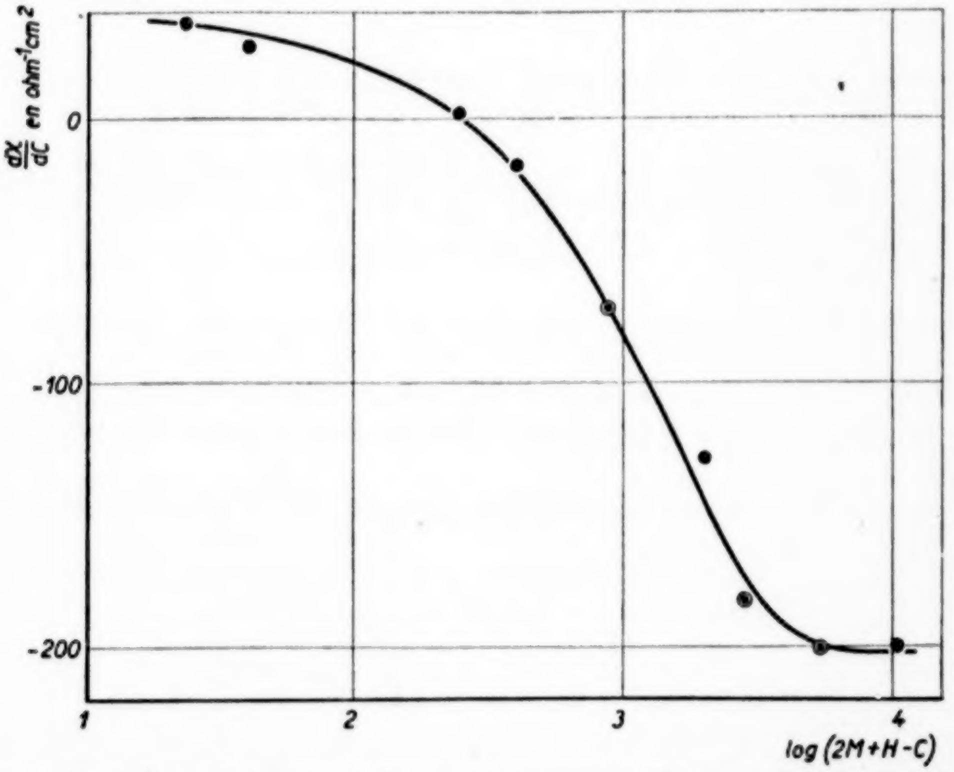


Fig. 6. Variation de la pente des courbes conductimétriques avec la dilution

La limite inférieure (–201 ohms cm²) est voisine de $\Lambda_{K^+} - \Lambda_{H^+} = -235$ comme la formule le prévoit. La limite supérieure est mal définie: la force ionique de la solution devient élevée, elle intervient plus sur $\Lambda_{Hg^{+2}}$ que sur Λ_{K^+}, de sorte que la différence $\Lambda_{K^+} - \Lambda_{Hg^{+2}}$ varie légèrement avec la concentration.

Remarques: 1) L'hypothèse de formation d'un nitrate basique colloïdal n'explique pas les phénomènes observés. La réaction, que l'on peut écrire symboliquement

$$HgOH(NO_3) + H^+ + (2\,CN^- + 2\,K^+) \rightleftarrows Hg(CN)_2 + 2\,K^+ + NO_3^- + H_2O$$

Bibliographie p. 513.

permet de prévoir une pente minimum

$$\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}C} = \Lambda_{K^+} + \frac{\Lambda_{NO_3^-} - \Lambda_{H^+}}{2} = -70 \text{ ohms}^{-1}\,\text{cm}^2$$

alors qu'elle diminue en réalité jusqu'à -200 ohms^{-1} cm^2.

Ceci doit être expliqué par la faiblesse des concentrations utilisées. En effet les deux précipitations — de $(HgOH)NO_3$ et de $Hg(OH)_2$ — peuvent être caractérisées par les produits de solubilité

$$|HgOH^+| \cdot |NO_3^-| = S_1 \text{ et } |HgOH^+| \cdot |OH^-| = S_2$$

Lorsqu'on dilue la solution acide de mercure, $|NO_3^-|$ diminue alors que $|OH^-|$ augmente. La dilution doit donc favoriser la précipitation de $Hg(OH)_2$ au détriment de $(HgOH)NO_3$.

Remarquons que la condensation de l'ion basique ne change pas les phénomènes; si on écrit, par exemple, le nitrate basique $Hg_2O(NO_3)_2$, la réaction s'écrit:

$$Hg_2O(NO_3)_2 + 2\,H^+ + (4\,CN^- + 4\,K^+) \leftrightarrows 2\,Hg(CN)_2 + 2\,NO_3^- + H_2O + 4\,K^+$$

et la pente est la même que précédemment.

2) Lorsque la solution initiale est diluée 10, 50, 250 fois la conductivité n'est divisée que par 7.8, 29, 157, par suite de la réaction

$$Hg^{+2} \text{ aq.} \leftrightarrows HgOH^+ + H^+$$

Le mélange $HgOH^+ + H^+$ est plus conducteur que la quantité équivalente d'ions Hg^{+2} par suite de la forte conductivité des ions H^+.

3) Pour la même raison le p_H diminue moins vite qu'on peut le prévoir au cours de la dilution. Ainsi, en diluant 5 fois la solution $8.8 \cdot 10^{-4}$ M d'ions Hg^{+2}, le p_H varie de 0.45 au lieu de 0.7 unités.

Action des ions Cl^-. Ces ions complexent les ions Hg^{+2} suffisamment pour empêcher la formation d'ions basiques $HgOH^+$, mais insuffisamment pour empêcher la formation du complexe $Hg(CN)_2$ plus stable que le complexe $HgCl_2$.

a) si les ions Cl^- sont en quantité suffisante pour complexer tous les ions mercuriques la première réaction est remplacée par

$$HgCl_2 + (2\,CN^- + 2\,K^+) \rightleftarrows Hg(CN)_2 + 2\,Cl^- + 2\,K^+ \tag{16}$$

Les autres réactions sont inchangées.

Dans la partie AB on doit observer une pente $\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}C}$ égale à $\Lambda_{K^+} + \Lambda_{Cl^-}$. A dilution infinie la pente théorique est 132 ohms-cm^2. L'accord entre cette valeur et la pente expérimentale (111 ohms^{-1} cm^2) confirme notre hypothèse.

En présence d'ions Cl^-, sans ajouter d'acide, on peut amener la solution à une concentration de $4 \cdot 10^{-5}$ ions Hg^{+2} par litre et à un p_H voisin de 4 sans observer la perturbation due aux ions $HgOH^+$ ou à l'hydroxyde $Hg(OH)_2$.

Remarque: Nous avons écrit la réaction la plus simple il est possible, lorsque l'excès d'ion Cl^- est grand, que la réaction soit

$$HgCl_4^{-2} + (2\,CN^- + 2\,K^+) \leftrightarrows Hg(CN)_2 + 4Cl^- + 2K^+$$

la pente serait alors égale à $\Lambda_{K^+} + 2\,\Lambda_{Cl^-} - \Lambda_{HgCl_4^{-2}} = \Lambda_{K^+} + \Lambda_{Cl^-} + (\Lambda_{Cl^-} - \Lambda_{HgCl_4^{-2}})$; la petitesse du terme entre parenthèses ne permet pas de distinguer entre les 2 hypothèses. La même remarque est valable pour la réaction

$$HgCl_4^{-2} + (2\,CN^- + 2\,K^+) \leftrightarrows Hg(CN)_2Cl_2^{-2} + 2Cl^- + 2\,K^+$$

Bibliographie p. 513.

b) si les ions Cl^- sont en quantité insuffisante, les deux réactions (14) et (16) se réalisent successivement. La courbe conductimétrique présente une cassure supplémentaire (point F. Fig. 5) correspondant à la fin de la réaction (14) qui se produit la première.

Les autres réactions restent inchangées.

En résumé, les deux réactions principales sont successivement:

$$Hg^{+2} + 2CN^- \rightleftarrows Hg(CN)_2$$
$$H^+ + CN^- \rightleftarrows HCN$$

La deuxième réaction est suivie de la formation d'un complexe supérieur, probablement $Hg(CN)_4^{-2}$.

Lorsque le p_H est trop élevé, les phénomènes sont perturbés par la formation initiale d'ions basiques. Cette perturbation est évitée par l'addition d'ions Cl^-; la première réaction est alors remplacée par

$$HgCl_2 + 2CN^- \rightleftarrows Hg(CN)_2 + 2Cl^-$$

III. VÉRIFICATION DES HYPOTHÈSES

1) Nous avons suivi la variation du p_H au cours du dosage d'une solution $8.81 \cdot 10^{-3}$ M d'ion Hg^{+2}, correspondant à la courbe y = 0 de la Fig. 1.

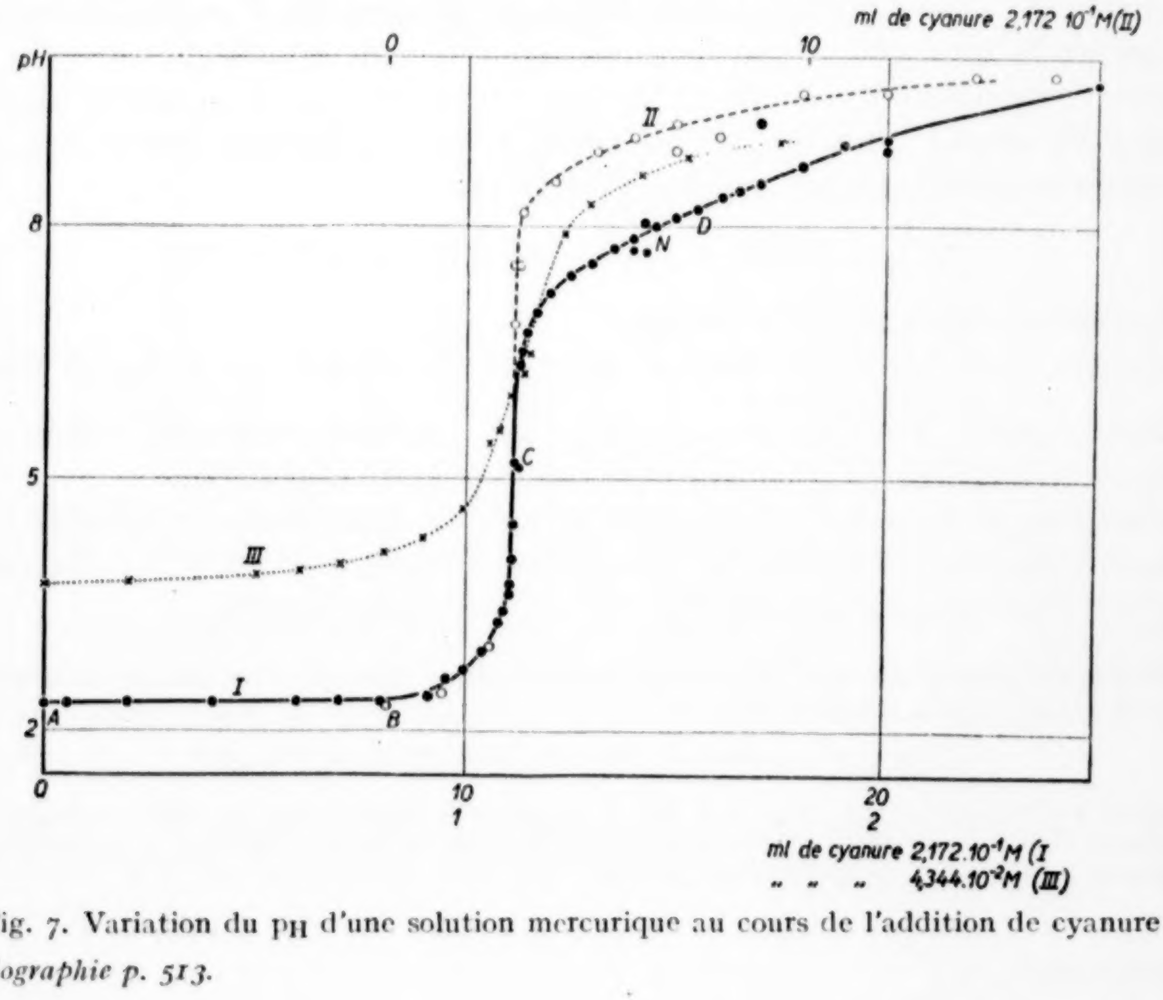


Fig. 7. Variation du p_H d'une solution mercurique au cours de l'addition de cyanure

On voit sur la Fig. 7 (courbe I) que le p_H reste constant à 0.05 unités près pendant la formation de $Hg(CN)_2$ (partie AB de la courbe), puis varie normalement pendant la neutralisation de l'acidité forte. Nous avons superposé la variation du p_H au cours de la neutralisation de la même quantité d'acide libre par la base CN^- (courbe II). Les points sont portés à partir de l'abscisse du point B. On voit que le p_H de la solution d'acide seul monte, après neutralisation, plus haut qu'en présence de $Hg(CN)_2$. Ceci peut s'interpréter pareillement avec les deux hypothèses émises.

a) les ions basiques CN^- ajoutés sont pris partiellement par la réaction (première hypothèse) $Hg(CN)_2 + 2CN^- \rightleftarrows Hg(CN)_4^{-2}$

b) le p_H est abaissé par suite de la réaction

$$H_2[Hg(CN)_4] + CN^- \rightleftarrows H[Hg(CN)_4]^- + HCN$$

où $H[Hg(CN)_4]^-$ est une base plus faible que CN^-.

On ne décèle plus le point équivalent D, car les deux réactions ne sont pas quantitatives.

Sur la Fig. 7 nous avons porté également la variation de p_H correspondant à des concentrations de mercure et d'acide respectivement égale à $M = 1.762 \cdot 10^{-4}\ M$ et $H = 1.335 \cdot 10^{4}\ N$ (courbe III). On voit que le p_H varie de 0.42 entre les points A et B, la quantité d'ions $HgOH^+$ ou d'hydroxyde $Hg(OH)_2$ est grande et la formation du complexe consomme beaucoup d'ions H^+.

2) Nous avons mesuré le potentiel pris par un fil de platine dans une solution de nitrate mercurique au cours du dosage par le cyanure (Fig. 8), les conditions sont celles de la courbe conductimétrique y = 0 de la Fig. 1 et de la courbe I de variation de p_H (Fig. 7). Le potentiel est assez bien défini (il se stabilise en 3 ou 4 minutes), mais après le deuxième saut de potentiel, le potentiel varie irrégulièrement et a tendance à remonter, l'agitation le fait varier beaucoup sans qu'il revienne à sa valeur initiale. Le potentiel n'a plus de signification, l'électrode est probablement empoisonnée par le cyanure[9].

Le premier saut de potentiel cor-

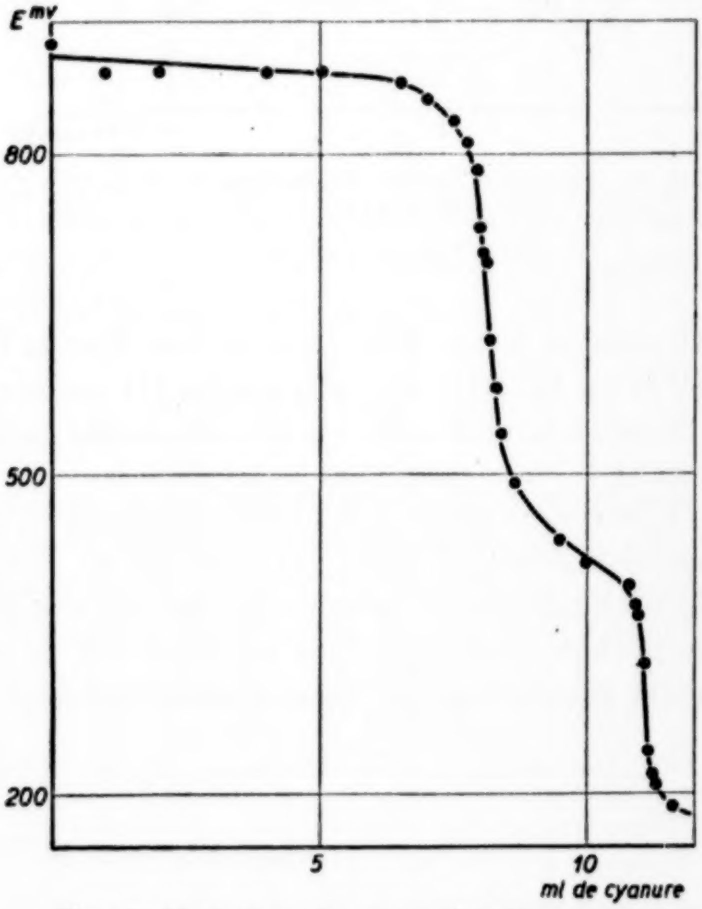


Fig. 8. Variation du potentiel d'une solution mercurique au cours de l'addition de cyanure

Bibliographie p. 513.

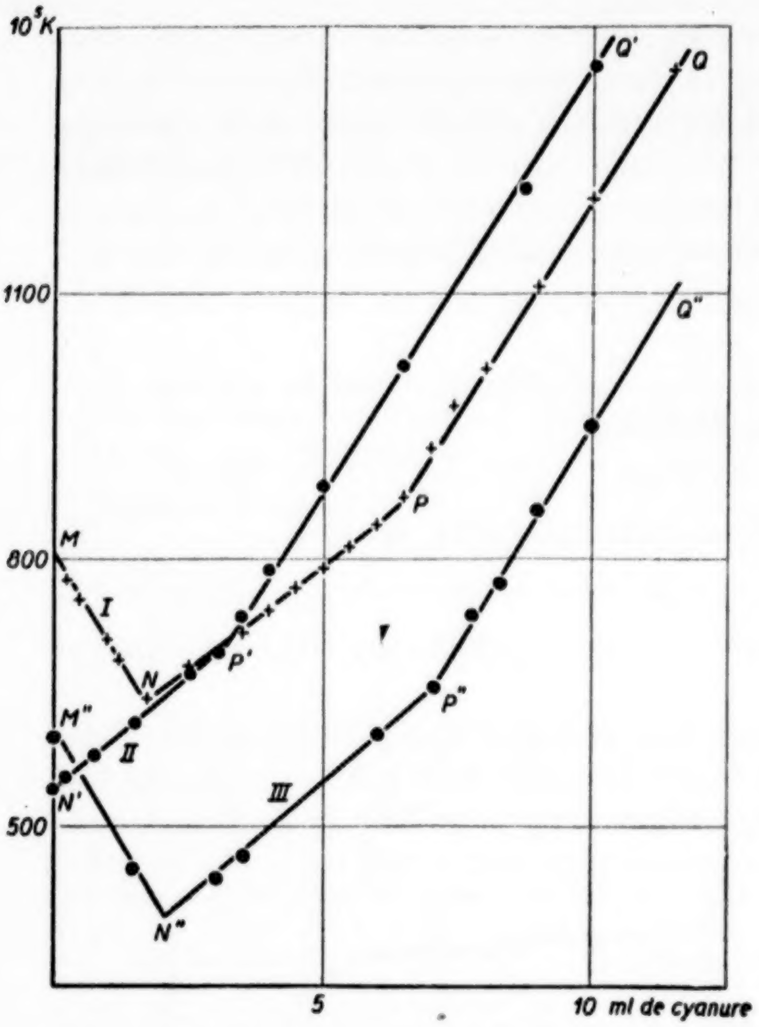


Fig. 9. Variation de la conductibilité d'un mélange de cyanure et d'ions mercuriques au cours de l'addition de potasse

respond à la fin de la formation du complexe $Hg(CN)_2$, et le deuxième correspond à la fin de la neutralisation de l'acidité libre ou à la fin de la formation de complexe $H_2[Hg(CN)_4]$. Dans les deux cas le p_H varie brusquement au point équivalent et provoque une brusque variation du potentiel, puisque ce dernier dépend de la concentration des ions H^+.

3) Une solution de nitrate mercurique est additionnée de cyanure en quantité telle que le rapport des concentrations totales en cyanure (C) et en mercure (M) soit égal à $\frac{C}{M} = 4$. La solution ainsi préparée est titrée par de la potasse. La conductivité varie comme l'indique les courbes de la Fig. 9. La courbe I correspond à une solution contenant un excès d'acide fort. Dans ce cas la potasse neutralise d'abord l'acide fort en excès (partie MN) puis l'acide cyanhydrique ou $H_2[Hg(CN)_4]$ (partie NP). La courbe II montre le cas d'un léger défaut d'acide fort, la potasse neutralise directement HCN ou $H_2[Hg(CN)_4]$. La courbe III est la courbe de neutralisation d'un mélange d'acide fort et d'acide cyanhydrique par la potasse. On remarque que les parties MN et PQ sont parallèles pour les trois courbes. Par contre, alors que la partie NP est rectiligne dans la solution cyanhydrique pure, elle est incurvée dans la solution mercuri-cyanhydrique. Ceci est dû au fait que l'acide $H_2[Hg(CN)_4]$ (deuxième hypothèse) est un biacide ou est un peu plus fort que HCN. Avec la première hypothèse ceci peut être expliqué par la formation du complexe $Hg(CN)_4^{-2}$: deux réactions se produisent simultanément

$$HCN + OH^- \rightleftarrows CN^- + H_2O$$

$$Hg(CN)_2 + 2CN^- \rightleftarrows Hg(CN)_4^{-2}$$

La deuxième n'est pas quantitative et provoque un arrondi de la courbe.

Bibliographie p. 513.

IV. VALEURS APPROCHÉES DES CONSTANTES

1. Lorsque le p_H diminue, la pente de la droite AB tend vers $\Lambda_{K^+} - \Lambda_{Hg^{+2}}$. Nous pouvons admettre en première approximation que la pente prend effectivement cette valeur pour la mesure exécutée avec le plus grand excès d'acide.

La pente observée est alors de 36 ohms^{-1} cm^2, alors que $\Lambda_{K^+} = 65$ ohms^{-1} cm^2. On peut en déduire $\Lambda_{Hg^{+2}} = 29$ ohms^{-1} cm^2. Cette valeur est très approximative, puisqu'on utilise la conductivité équivalente à dilution infinie, alors que la concentration des ions est de l'ordre de 10^{-2}.

La cas d'une solution d'ions $HgOH^+$ seuls n'est pas réalisable. On ne peut pas mesurer Λ_{HgOH^+}. Par ailleurs, à partir des conductivités initiales ou des pentes $\frac{dX}{dC}$, on obtient des résultats absurdes, pour les conductivités équivalentes. Elles sont connues par des différences entre des conductivités mesurées et des conductivités calculées. Ces dernières — du fait de la concentration différente de zéro — ne sont pas connues avec assez de précision.

2. Lorsque la dilution et le p_H augmentent la limite atteinte par la pente $\frac{dX}{dC}$ est 200 ohms^{-1} cm^2. Nous avons montré qu'avec nos hypothèses

$$\lim\left(\frac{dX}{dC}\right)_{M,C,H\to 0} = \Lambda_{K^+} - \left[\Lambda_{H^+}\frac{K_2}{K_1+K_2} + \Lambda_{HgOH^+}\frac{K_1}{K_1+K_2}\right]$$

Ceci peut s'écrire

$$\lim\left(\frac{dX}{dC}\right) = \Lambda_{K^+} - \Lambda_{H^+} + \left[(\Lambda_{H^+} - \Lambda_{HgOH^+})\frac{K_1}{K_1+K_2}\right]$$

Cette limite est égale à —200 ohms^{-1} cm^2 (Fig. 6). Dans nos conditions expérimentales $\Lambda_{K^+} - \Lambda_{H^+} = -240$ ohms^{-1} cm^2 (pente des droites BC).

On en déduit $$(\Lambda_{H^+} - \Lambda_{HgOH^+})\frac{K_1}{K_1+K_2} = 40 \text{ ohms}^{-1}\text{ cm}^2$$

Ceci pourrait permettre de calculer Λ_{HgOH^+} si les constantes étaient connues avec exactitude. Nous nous contenterons de la vérification approximative de cette formule en admettant la valeur moyenne de 50 ohms^{-1} cm^2 pour Λ_{HgOH^+}. Cette hypothèse n'est pas absurde, puisqu'une erreur de 50% sur Λ_{HgOH^+} ne se traduit que par une erreur de 10% sur $\Lambda_{H^+} - \Lambda_{HgOH^+}$. On en déduit $\frac{K_1}{K_1+K_2} = 0.15$. Or, on admet généralement que $K_1 = 10^{-2.7}$ et $K_2 = 10^{-1.8}$. Ces valeurs donnent $\frac{K_1}{K_1+K_2} = 0.11$. L'accord est donc excellent.

3. Considérons la courbe conductimétrique obtenue avec des solutions de condentration $8.81 \cdot 10^{-3}$ ions-grammes Hg^{+2} par litre (Fig. 1, courbe $y = 0$). Au

point équivalent on observe un arrondi qui est dû à la dissociation du complexe $Hg(CN)_2$ (d'après la première hypothèse) provoquée par la présence d'ions H^+:

$$Hg(CN)_2 + 2H^+ \rightleftarrows Hg^{+2} + 2HCN$$

Au p_H de la solution (2.38), les ions $HgOH^+$ sont en quantités non négligeables. Si seulement la fraction α du mercure non complexé reste à l'état d'ion Hg^{+2}, on peut écrire

$$(1-\alpha)Hg^{+2}\ \text{aq.} \rightleftarrows (1-\alpha)HgOH^+ + (1-\alpha)H^+$$

La réaction globale est donc

$$Hg(CN)_2 + (1-\alpha)H_2O + (1+\alpha)H^+ \rightleftarrows \alpha Hg^{+2} + (1-\alpha)\ HgOH^+ + 2HCN$$

L'écart ΔX entre la conductivité qu'aurait la solution si le complexe n'était pas dissocié (conductivité donnée par l'ordonnée du point de rencontre des tangentes) et la conductivité réelle est égal à la différence entre les conductivités des ions libérés et celle des ions consommés dans la réaction précédente. Si x est la concentration de la fraction de complexe dissocié

$$\Delta X = (1-\alpha)x\, \Lambda_{HgOH^+} + 2\alpha x\, \Lambda_{Hg^{+2}} - (1+\alpha)x\, \Lambda_{H^+}$$

Si on admet la constante

$$\frac{|HgOH^+|\,|H^+|}{|Hg^{+2}|} = 10^{-2.7}$$

connaissant le p_H (2.38), on peut calculer $\alpha = 0.675$.

L'équation s'écrit donc $\Delta X = x(0.325\, \Lambda_{HgOH^+} + 1.350\, \Lambda_{Hg^{+2}} - 1.675\, \Lambda_{H^+})$. Nous prenons $\Lambda_{H^+} = 320$ et $\Lambda_{Hg^{+2}} = 29$ ohms^{-1} cm^2 et arbitrairement nous donnons à Λ_{HgOH^+} la valeur moyenne de 50 ohms^{-1} cm^2.

Nous avons alors

$$\begin{aligned} 0.325\, \Lambda_{HgOH^+} &= 16.2 \\ 1.350\, \Lambda_{Hg^{+2}} &= 39.1 \\ 1.675\, \Lambda_{H^+} &= 535.5 \end{aligned}$$

On voit qu'une erreur de 100% sur Λ_{HgOH^+} et de 40% sur $\Lambda_{Hg^{+2}}$ ne provoque qu'une erreur de 3% sur le coefficient de x.

Sur 8 mesures, la moyenne de ΔX est $160 \cdot 10^{-6}$ ohms^{-1} cm^{-1}.

On en tire $x = 3.335 \cdot 10^{-7}$ mol g/ml $= 3.335 \cdot 10^{-4}$ mol-g/l.

On peut alors calculer $(Hg^{+2}) = \alpha x = 10^{-3.65}$.

$(HCN) = 2x = 10^{-3.18}$ et $(Hg(CN)_2) = 10^{-2.11}$.

Ces valeurs permettent de calculer en première approximation le coefficient d'activité des différents ions. On recommence le calcul en tenant compte des coefficients d'activité. On obtient alors

$$|Hg^{+2}| = 10^{-3.91} \quad |HCN| = 10^{-3.21} \quad |Hg(CN)_2| = 10^{-2.11}$$

On en tire
$$K_1 = \frac{|Hg^{+2}|\ |HCN|^2}{|Hg(CN)_2|\ |H^+|^2} = 10^{-3.46}$$

Le même calcul effectué à partir des résultats obtenus avec une solution $8.81 \cdot 10^{-4}$ M de nitrate mercurique contenant un excès d'acide (titre de l'acidité $2.294 \cdot 10^{-3}$) donne les résultats suivants:

$$|Hg^{+2}| = 10^{-4.71}; \quad |HCN| = 10^{-3.81}; \quad |Hg(CN)_2| = 10^{-3.13}; \quad |H^+| = 10^{-3.10}$$

d'où l'on tire $K_1 = 10^{-3.00}$

Une erreur de 0.5% sur les conductivités mesurées provoque une erreur de 30% sur ΔX. Une erreur de 10% sur les conductivités équivalentes (due à l'effet de concentration ou à une erreur de température) se traduit par une erreur de 10% sur le coefficient de x. Ce dernier n'est donc connu qu'à 40% près. La répercussion de cette erreur est de 0.66 sur log K. Le p_H qui n'est connu qu'à 0.05 unité près introduit une imprécision supplémentaire de 0.1 unité sur log K. Dans ce calcul d'erreur, nous avons supposé exacte la constante du couple $Hg^{+2}/HgOH^+$. En fait les erreurs qu'elle produit se compensent et un écart d'une unité sur le logarithme de cette constante n'introduit qu'une erreur supplémentaire de 0.17 sur log K.

L'accord des deux valeurs expérimentales de log K est donc satisfaisant puisque l'écart n'est que de 0.46.

Avec la deuxième hypothèse l'arrondi de la courbe conductimétrique au voisinage du point B est dû à la dismutation protonique[8] du complexe $Hg(CN)_2$ selon la réaction

$$2\,Hg(CN)_2 + 2\,H^+ \rightleftarrows H_2[Hg(CN)_4] + Hg^{+2}$$

ou comme précédemment, en tenant compte des ions $HgOH^+$

$$2\,Hg(CN)_2 + (1-a)H_2O + (1+a)H^+ \rightleftarrows H_2[Hg(CN)_4] + a\,Hg^{+2} + (1-a)HgOH^+$$

Si x représente toujours la concentration de la fraction de complexe disparu, nous avons

$$\Delta X = \frac{1-a}{2}\,x\,\Lambda_{HgOH^+} + a\,x\,\Lambda_{Hg^{+2}} - \frac{1+a}{2}\,x\,\Lambda_{H^+}$$

x est donné par la même équation au coefficient 2 près.

La force ionique de la solution — dont les termes prépondérants sont (NO_3^-), (H^+), et (K^+) — et, par suite, les coefficients d'activité, ne sont pas changés.

La comparaison des équations permet de calculer

$$|Hg^{+2}| = 10^{-3.91}, \quad |H_2[Hg(CN)_4]| = 10^{-3.51}, \quad |Hg(CN)_2| = 10^{-2.13}$$

On peut alors calculer la constante de dismutation

$$K_2 = \frac{|H_2[Hg(CN)_4]|\ |Hg^{+2}|}{|Hg(CN)_2|^2\ |H^+|^2} = 10^{1.60}$$

Pour la deuxième solution on trouve $K_2 = 10^{3.68}$.

Un calcul d'erreur analogue au précédent montre que l'erreur peut être de

0.54 unités sur log K. La différence entre les deux valeurs obtenues est nettement supérieure à l'erreur possible. Ceci semblerait montrer que la deuxième hypothèse est fausse.

4. Si dans une solution $8.81 \cdot 10^{-3}$ M de nitrate mercurique contenant une concentration $6.675 \cdot 10^{-3}$ N d'acide fort on verse 14.27 ml de cyanure 0.2172 M, le p_H mesuré est de 7.95 (Fig. 9, point N). D'après la première hypothèse, le p_H est fixé par le mélange tampon $HCN + CN^-$. La quantité d'acide formé reste égale à la quantité initiale d'acide fort, après le deuxième point équivalent. On peut connaissant le p_H, calculer la concentration des ions CN^- libres. On en déduit la concentration de $Hg(CN)_4^{-2}$ formé et de $Hg(CN)_2$ restant. Un premier calcul effectué en confondant les activités et les concentrations permet de calculer ces dernières en première approximation, puis les coefficients d'activité. Un nouveau calcul en tenant compte des coefficients d'activité. Un nouveau calcul en tenant compte des coefficients d'activité nous donne (en admettant $p_K = 9.1$ pour l'acide HCN):

$$|CN^-| = 10^{-3.38},\ |Hg(CN)_2| = 10^{-2.30},\ |Hg(CN)_4^{-2}| = 10^{-3.06}$$

$$\text{D'où}\quad K_3 = \frac{|Hg(CN)_2|\ |CN^-|^2}{|Hg(CN)_4^{-2}|} = 10^{-6.0}$$

L'erreur possible de 0.05 unités sur le p_H provoque une erreur de 0.1 unité sur log K_3.

Remarque. La comparaison des constantes

$$K_1 = 10^{-3.5} = \frac{|Hg^{+2}|\ |HCN|^2}{|Hg(CN)|\ \ |H^+|^2} \quad \text{et} \quad \frac{|H^+|\ |CN^-|}{|HCN|} = 10^{-9.1}$$

permet de calculer

$$K_2 = \frac{|Hg^{+2}|\ |CN^-|^2}{|Hg(CN)|} = 10^{-21.7}$$

Des constantes K_2 et K_3 on déduit

$$K_3K_2 = \frac{|Hg^{+2}|\ |CN^-|^4}{|Hg(CN)_4^{-2}|} = 10^{-27.7}$$

Cette constante est très différente de $10^{-41.4}$, valeur obtenue par SHERILL[10], par une méthode potentiométrique.

Avec la deuxième hypothèse les réactions sont trop complexes et il intervient trop de constantes inconnues pour pouvoir étudier mathématiquement la courbe.

5. La courbe potentiométrique peut permettre de distinguer les deux hypothèses. En effet, les potentiels des deux points équivalents diffèrent de $0^{v}469$.

Admettons que le potentiel pris par le fil de platine dans la solution mercurique est un potentiel limite du système Hg^{+2}/Hg_2^{+2} dont la loi est $E = E_o + 0.058 \log |Hg^{+2}|$.

Bibliographie p. 513.

Le rapport des activités $|Hg^{+2}|$ aux deux points équivalents est de $10^{\frac{0.469}{0.058}} = 10^{8.1}$.

Avec la première hypothèse, la constante

$$10^{-3.5} = \frac{|Hg^{+2}|\ |HCN|^2}{|Hg(CN)_2|\ |H^+|^2}$$

permet de calculer $|Hg^{+2}| = 10^{-11.9}$ puisque $|HCN| = 10^{-2.22}$ $|Hg(CN)_2| = 10^{-2.10}$ et $|H^+| = 10^{-5.35}$.

Avec la deuxième hypothèse la constante

$$10^{-1.6} = \frac{|Hg^{+2}|\ |Hg(CN)_4{}^{-2}|}{|Hg(CN)_2|^2\ |H^+|^2}$$

permet de calculer $|Hg^{+2}| = 10^{-10.8}$, puisque $|H_2[Hg(CN)_4]| = 10^{-2.52}$ $|Hg(CN)_2| = 10^{-2.10}$ et $|H^+| = 10^{-5.35}$.

L'activité des ions Hg^{+2} au premier point équivalent est $10^{-3.9}$. Les rapports calculés en utilisant la première hypothèse et la deuxième hypothèse sont respectivement 10^8 et $10^{6.9}$. Le rapport expérimental $10^{8.1}$ vérifie mieux la première hypothèse que la deuxième.

Conclusion: Si les deux hypothèses sont équivalentes pour l'explication qualitative des courbes, il semble que l'hypothèse la plus simple, c'est-à-dire la formation successive de $Hg(CN)_2$, HCN, $Hg(CN)_4{}^{-2}$, soit mieux vérifiée quantitativement que l'hypothèse de la formation intermédiaire de $H_2[Hg(CN)_4]$.

Il reste pourtant un écart très sensible entre la valeur calculée de la constante de l'équilibre $Hg(CN)_4{}^{-2}/Hg^{+2} + 4CN^-$ et la valeur donnée par SHERILL.

La première hypothèse supposait que vis-à-vis des ions CN^- la stabilité des complexes décroissait dans l'ordre $Hg(CN)_2$, HCN, $Hg(CN)_4{}^{-2}$. Les constantes calculées sont dans l'ordre prévu:

$$\frac{|Hg^{+2}|\ |CN^-|^2}{|Hg(CN)_2|} = 10^{-21.7} \qquad \frac{|H^+|\ |CN^-|}{|HCN|} = 10^{-9} \qquad \frac{|Hg(CN)_2|\ |CN^-|^2}{|Hg(CN)_4{}^{-2}|} = 10^{-6}$$

En effet, des solutions moléculaires de $Hg(CN)_2$, HCN, ou $Hg(CN)_4{}^{-2}$ laissent respectivement en solution $10^{-7.1}$, $10^{-4.5}$ et $10^{-1.9}$ ions CN^- par litre.

Par ailleurs le déplacement du chlorure du complexe $HgCl_2$ par le cyanure suppose que $Hg(CN)_2$ est plus stable que $HgCl_2$. Ceci est vérifié, puisque le complexe chlorhydrique a une constante de dissociation (10^{-14}) supérieure à celle du complexe cyanhydrique.

V. APPLICATION AUX DOSAGES

De cette étude on peut déduire une méthode de dosage simple et rapide permettant, en une seule opération, de déterminer la concentration des ions mercuriques et l'acidité libre d'une solution.

A un volume connu de solution mercurique, on ajoute une solution titrée de cyanure de potassium. La conductivité de la solution à titrer varie progressivement au cours du dosage; la courbe de variation présente deux cassures nettes: la première correspond à la formation exacte du complexe $Hg(CN)_2$, la deuxième à la neutralisation exacte de l'acidité libre par la base CN^-.

Les conditions opératoires doivent être les suivantes:

1. Comme pour tout dosage conductimétrique, il est préférable de prendre une solution titrante (de cyanure) au moins 10 fois plus concentrée que la solution à titrer. Il est bon, d'ailleurs, de faire la correction de changement de volume.

2. Pour que la conductivité varie bien linéairement pendant la formation du complexe, il faut opérer le dosage en présence de chlorure (en concentration égale au moins à 2 fois celle des ions Hg^{+2}, soit 15 mg de KCl pour 10 ml d'une solution mercurique 10^{-2} M).

Un excès d'acide peut jouer le même rôle, mais il risque de diminuer la précision du dosage. Par exemple, pour une concentration de 10^{-3} ions Hg^{+2} par litre, il faut au moins 10 fois plus d'acide que de mercure; par ailleurs, l'ion H^+ est 5 fois plus mobile que les ions Cl^-. La conductivité parasite est donc 25 fois plus grande que dans le cas du chlorure, la précision est diminuée.

3. Il est quand même nécessaire que la quantité d'acide ne soit pas trop faible pour que la droite correspondant à la deuxième partie du dosage (neutralisation de l'acidité libre) et, par suite, les deux points équivalents soient bien déterminés. S'il y a trop peu d'ions H^+, il suffit de rajouter un volume connu d'acide titré (on peut utiliser l'acide chlorhydrique).

Inversement, si la solution est trop acide, on a intérêt à neutraliser partiellement cette acidité pour diminuer la conductivité "parasite".

Les meilleures conditions correspondent à des concentrations d'ions H^+ et Hg^{+2} égales.

4. Après le deuxième point équivalent, pour que celui-ci soit déterminé exactement, les points doivent être groupés en pratique dans un intervalle égal à la moitié de l'intervalle séparant l'origine du premier point équivalent. La perturbation due aux complexes supérieurs est ainsi éliminée.

Dans ces conditions, c'est-à-dire en présence d'une quantité double de chlorure et d'une quantité égale d'acide, le mercure peut être dosé avec une précision de 0.5–0.7% jusqu'à une concentration de 10^{-4} ions g Hg^{+2} par litre. L'acidité libre peut être dosée avec une précision de 1% — puisqu'elle est connue par différence de deux titres — jusqu'à une concentration de $5 \cdot 10^{-4}$ ions g H^+ par litre.

Remarque. Si la quantité de chlorure est insuffisante (inférieure à 2 fois la quantité équivalente de mercure), le même dosage peut simultanément permettre la détermination du titre du chlorure.

RÉSUMÉ

Nous avons étudié par conductimétrie la formation des complexes cyanés du mercure (II). L'allure des courbes conductimétriques à différentes dilutions et différents p_H peut s'expliquer

Bibliographie p. 513.

par la présence initiale d'ions HgOH$^+$ et d'hydroxyde Hg(OH)$_2$ colloïdal, puis par la formation successive de Hg(CN)$_2$, HCN et Hg(CN)$_4^{-2}$.

Ces hypothèses ont été vérifiées par des mesures de p$_H$ et de potentiel d'oxydo-réduction.

Nous avons calculé les constantes de dissociation des complexes Hg(CN)$_2$ ($10^{-21.7}$) et Hg(CN)$_4^{-2}$ ($10^{-27.7}$).

Nous en avons déduit une méthode simple de dosage conductimétrique permettant de déterminer simultanément le titre du mercure (II) et de l'acidité libre d'une solution. La présence d'ions Cl$^-$ est recommandée pour améliorer la précision du dosage.

SUMMARY

The formation of complex cyanides of mercury (II) has been studied by conductimetry. The shape of the conductimetric curves at different dilutions and different p$_H$ levels may be explained by the initial presence of HgOH$^+$ ions and of colloidal hydroxide Hg(OH)$_2$, then by the successive formation of Hg(CN)$_2$, HCN and Hg(CN)$_4^{-2}$.

These hypotheses have been verified by measurements of p$_H$ and of oxidation-reduction potential.

The dissociation constants of the complexes Hg(CN)$_2$ and Hg(CN)$_4^{-2}$ have been calculated and are $10^{-21.7}$ and $10^{-27.7}$ respectively.

A simple conductimetric method has been evolved which allows simultaneous determination of the amounts of mercury (II) and the free acid in a solution. The presence of Cl$^-$ ions is recommended to increase the precision of the determination.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Bildung der Cyankomplexe des zweiwertigen Quecksilbers wurde konduktometrisch untersucht. Der Verlauf der konduktometrischen Kurven bei verschiedenen Verdünnungen und bei verschiedenen p$_H$-Werten kann durch die anfängliche Gegenwart von HgOH$^+$-Ionen und von kolloidalem Hydroxyd Hg(OH)$_2$ und durch die Entstehung von Hg(CN)$_2$, HgCN und Hg(CN)$_4^{-2}$ erklärt werden.

Diese Annahmen wurden durch Messung des p$_H$ und des Oxydo-Reduktionspotentials geprüft.

Die Dissoziationskonstanten der Komplexe Hg(CN)$_2$ ($10^{-21.7}$) und Hg(CN)$_4^{-2}$ ($10^{-27.7}$) wurden berechnet.

Hieraus wurde eine einfache Methode zur konduktometrischen Bestimmung des Gehaltes einer Lösung an zweiwertigem Quecksilber und an freier Säure abgeleitet. In Gegenwart von Cl$^-$ Ionen sind die Bestimmungen genauer.

BIBLIOGRAPHIE

[1] I. M. KOLTHOFF, *Volumetric Analysis*, deuxième éd. N.Y. (1947) p. 336.
Z. KARAOGLANOV, *Z. anal. Chem.*, 125 (1943) 406.
I. M. KOLTHOFF ET J. J. LINGANE, *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935) 2377.
[2] I. M. KOLTHOFF, *Volumetric Analysis* (*loc. cit*), p. 330.
[3] G. CHARLOT ET D. BEZIER, *Méthodes Modernes d'Analyse Quantitative*, deuxième éd., Paris (1949) p. 490.
[4] I. M. KOLTHOFF ET VERZIJL, *Rec. trav. chim.*, 42 (1923) 1057 et 1059.
I. M. KOLTHOFF ET J. J. LINGANE, *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935) 2377.
I. M. KOLTHOFF ET J. J. LINGANE, *Z. anal. Chem.*, 116 (1939) 44.
I. M. KOLTHOFF, *Rec. trav. chim.*, 41 (1922) 172.
E. MÜLLER ET H. AARFLOOT, *Rec. trav. chim.*, 43 (1924) 874.
[5] ZINTL ET RIENÄCHER, *Z. anorg. Chem.*, 155 (1926) 84.
[6] LANGER ET STEVENSON, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14 (1942) 770.
[7] R. GAUGUIN, *J. chim. phys.*, 42 (1945) 28.
[8] R. GAUGUIN, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 177.
[9] R. GAUGUIN, *Bull. soc. chim. France* (5) 15 (1948) 1048.
[10] SHERILL, *Z. phys. Chem.*, 43 (1903) 705.

Reçu le 8 janvier 1949

XXIIÈME CONGRÈS INTERNATIONAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Barcelone — 23-30 Octobre 1949

COMMUNIQUÉ

Le XXIIème Congrès International de Chimie Industrielle, organisé par la Société de Chimie Industrielle avec le concours des Industries Chimiques Espagnoles, se tiendra à Barcelone du 23 au 30 octobre 1949.

Monsieur Antonio Llopis, Président de la Camera Official de la Industria, préside le Comité Exécutif et le Professeur José Agell y Agell, le Comité Scientifique et Technique.

Ce Congrès comportera 25 sections de travail:

Section 1: a) Laboratoire d'analyse. Equipement et outillage.
  b) Méthodes d'analyse. Méthodes chimiques et biologiques.
Section 2: Installation et aménagement de l'usine. Contrôle et régulation automatique.
Section 3: Eaux.
Section 4: Procédés de fabrication. (Opérations mécaniques, physiques et physico-chimiques des industries de la chimie).
Section 5: Combustibles solides et gazeux.
Section 6: Combustibles liquides.
Section 7: Préparation des minerais, métallurgie: a) Fer, b) Métaux non ferreux.
Section 8: Matériaux de construction, chaux, ciment, plâtre.
Section 9: Verrerie, céramique, émaillerie, réfractaires.
Section 10: Industrie chimique minérale, fabrication des engrais, terres rares, corps radioactifs, électrochimie et industries inorganiques diverses.
Section 11: Industries pharmaceutiques.
Section 12: Produits intermédiaires, matières colorantes, produits photographiques, poudres et explosifs.
Section 13: Matières grasses, savons. Essences et parfums.
Section 14: Peintures, vernis, pigments, produits pour l'écriture et l'impression graphique, produits d'entretien.
Section 15: Résines naturelles, caoutchouc, matières plastiques artificielles.
Section 16: Cellulose et papiers.
Section 17: a) Textiles naturels et artificiels.
  b) Blanchiment, teinture, impression et apprêts.

Section 18: Extraits tinctoriaux et tannants. Industrie de la tannerie, colles et gélatines.
Section 19: Industries de fermentation.
Section 20: Industries agricoles.
Section 21: Industries alimentaires.
Section 22: Industries de la conservation et du froid.
Section 23: Organisation scientifique et technique de la recherche et de l'enseignement. Bibliographie et brevets.
Section 24: Organisation sociale, législation, hygiène et sécurité.
Section 25: Organisation commerciale, transports et douanes.

Chaque congressiste a la faculté de présenter 2 communications au maximum.

Des visites d'usines et des excursions complèteront les travaux du congrès.

Tous renseignements peuvent être demandés au Secrétariat de la SOCIÉTÉ DE CHIMIE-INDUSTRIELLE, 28, rue Saint-Dominique , Paris (VII°).

BOOK REVIEW

Les réactifs organiques en analyse minérale (*Los reactivos organicos en analisis inorganico*, par José Barcelo. Deux brochures de 135 et 120 pages. Instituto Alonso Barba de Quimica. Madrid. 18 pesetas chacune.

Ouvrage à la mode qui s'intercale honorablement entre *Organic reagents for metals* et *Organic analytical reagents* de Welcher, mais apparenté surtout au premier en ce qui touche l'étendue et la présentation.

Une introduction de 41 pages rappelle les notions théoriques sommaires sur les complexes internes, l'énolisation, la chélation, l'influence des fonctions sur la sélectivité. Vient ensuite la partie descriptive proprement dite traitant de 80 réactifs bien choisis assurément parmi les plus usuels. Leur préparation n'est pas décrite: il est vrai qu'il s'agit de produits qui sont tous entrés dans le commerce: l'auteur en donne quelques caractères organoleptiques, quelques propriétés physiques et chimiques, la manière de faire la solution réactive, les essais à la touche, les dosages gravimétriques, volumétriques et colorimétriques. L'emploi de la thionalide, par exemple, est traité en trois pages. On a laissé de côté l'emploi des dissolvants organiques, des liquides de lavage, des colorants servant d'indicateurs: l'ouvrage s'écarte donc du petit livre de Yoe et Sarver portant le même titre.

La lecture des brochures est agréable et peut être tentée par l'étudiant analyste de langue française n'ayant aucune connaissance de l'espagnol (je m'en suis assuré): la présentation est bonne: les tables des matières, les différents index sont bien composés: ils ne laissent passer rien d'important paru depuis 1925.

Il faut souhaiter à l'auteur un beau succès de librairie et je recommanderai chaudement, à mes élèves, ce petit ouvrage qui fait partie d'une série de monographies éditées par le Conseil supérieur de la recherche scientifique espagnole.

Clément Duval (Paris)

AN INVESTIGATION OF THE KINETICS OF THE FORMATION OF PERMANGANATE FROM DIVALENT MANGANESE USING PERIODIC ACID AS OXIDANT

by

J. D. H. STRICKLAND AND G. SPICER
Chemical Inspectorate Ministry of Supply, Royal Arsenal, London (England)

INTRODUCTION

The determination of manganese in the form of permanganate is one of the more frequently used colorimetric methods in inorganic analysis and yet the mechanism of the oxidation upon which this method depends is still unknown. As the reaction is clearly complex, involving several valency states of the element, we have chosen for our investigation the simple and commonly employed oxidant, periodic acid, in the most commonly used media, nitric and sulphuric acids.

An extensive literature exists on the analytical applications of the periodate oxidation. This need not be quoted here as, to the best of our knowledge, no work on the mechanism of the reaction has been published. Most analysts are aware of suitable conditions to be employed in specific circumstances, it being generally agreed that a fairly high acidity is necessary, although at least one author[1] recommends a low acidity when dealing with exceedingly small amounts of manganese. It is further recognized that the presence of too much sulphuric acid causes fading of the colour and that under most conditions an induction period exists before any permanganate is produced.

The investigation described here was commenced with the object of determining the basic characteristics of the reaction which are of general analytical significance. Sufficient work has been done, however, to enable not only broadly applicable analytical conditions to be outlined but suggestions to be made as to the possible mechanism of the oxidation. The time available has been too limited to permit of as complete a study as would be desirable and consequently the results and conclusions of this preliminary survey are presented in the hope that they may prove of interest to other workers who may be in a position to pursue the matter at greater length.

Although the kinetics of the oxidation of divalent manganese to permanganate have not been studied, the reverse reaction has attracted some attention[2–7], especially with oxalic acid as the reductant. There is no large measure of agreement on the fundamental mechanism of the reduction, however, and no conclusions from these papers are of direct applicability to the problem of the oxidation mechanism. Similarly the kinetic studies which have been made of the GUYARD reaction (the interaction of permanganate and manganous ions to form manganese dioxide)[8, 9] are of little immediate guidance.

Reactions involving the production of permanganate are particularly well suited to study by colorimetric methods and can be followed with speed and accuracy using a photoelectric absorptiometer. In this investigation we have used the "Spekker" absorptiometer of Messrs. Adam Hilger Ltd., fitted with a mercury, vapour lamp, Ilford green filters No. 604 and Calorex heat resisting filters H. 503 *i.e.*, using light comprised largely of radiation from the mercury green line of wave length 5461 'Å'.

The convention that we have adopted for electromotive force is that of G. N. LEWIS AND M. RANDALL; a negative value for the E.M.F. of any couple indicating that the oxidized form of the couple is a stronger oxidizing agent than the hydrogen ion.

In our opinion insufficient consideration has been given by some authors to the thermodynamic probability of the intermediate reactions which they suggest occur during the reduction of permanganate. Clearly any valid explanation of oxidation or reduction must postulate, at all stages, reactions which involve a decrease of free energy. The following values for the free energy of formation Δ G at 25° C are given by LATIMER[10] and are quoted here for reference. They are probably still the most accurate figures available.

Mn^{+2}	— 48600 cal	MnO_4^{-2}	— 113100 cal
Mn^{+3}	— 13800 cal	MnO_4^-	— 100600 cal
$H_2O^{(2)}$	— 56690 cal	IO_3^-	— 32250 cal

Unfortunately the data available for tetravalent manganese are not fully reliable and are incomplete. No values are known for a soluble compound containing manganese of this valency and the only substance studied, manganese dioxide, has a free energy of formation which apparently varies considerably according to the thermodynamic properties of the solid. From the heat of formation of the precipitated dioxide given by BICHOWSKY AND ROSSINI[11] one computes Δ G as — 103000 cal whilst the thermal data of SIEMONSEN[12] and SHOMAN[13] suggest a value nearer to — 110000 cal. A figure of — 103000 cal is probably sufficiently accurate for our purpose.

Similarly the data for periodic acid is not accurately known. LATIMER considers paraperiodic acid, H_5IO_6, to be the stable form in acid solutions and from purely chemical evidence assigns to this compound a free energy of formation of approximately — 124000 cal.

EXPERIMENTAL TECHNIQUE

The rate of oxidation of divalent manganese to permanganate has been followed by measuring the extinction of a solution of the latter at various times after the addition of periodate. As the experiments took place at an elevated temperature, direct use of the absorptiometer was impracticable and portions of the reaction mixture were therefore withdrawn at intervals and the velocity arrested by rapidly cooling the solution in ice water or a freezing mixture.

The apparatus consisted of a 700 ml flask fitted with a reflux condenser. A slow stream of carbon dioxide was introduced through a tube which reached to the bottom of the flask, the gas acting as a "stirrer" for the solution and providing a source of pressure in the interior of the flask. The gas normally escaped through an outlet in the top of the condenser but, when it was required to withdraw a portion of the solution, this outlet could be closed and the carbon dioxide then forced liquid up a second tube (also reaching to the bottom of the vessel) which passed through the neck of the flask. This second tube also enabled solutions to be syphoned back into the flask and was used for the addition of potassium periodate solution.

The reaction vessel contained a thermometer which was read at five minute intervals throughout each experiment, the average reading being taken as the temperature of the liquid during the experiment. It was relatively simple to control the variations of temperature to less than 1° C (which was considered to be sufficiently accurate) by surrounding the flask by a large water bath, the temperature of which was maintained, by means of a burner, to within ± 1° C. This water bath also preheated 50 ml conical flasks which were used to collect portions of reaction mixture prior to extinction measurement.

In each experiment 5.49 mg of divalent manganese were added to the flask containing 50 ml of a solution 0.2 M with respect to nitric or sulphuric acid. The manganese solution was prepared by the dilution of a calculated volume of filtered, standardized 0.1 N potassium permanganate solution, the permanganate being reduced by boiling it with a little hydrogen peroxide. The volume of liquid in the flask was made to 450 ml with nitric or sulphuric acid of a known concentration (the source of the acid being a standardized 10 M solution) and heated to the desired temperature. Meanwhile 2.30 g of chloride free potassium metaperiodate (KIO_4) were dissolved in 50 ml of acid solution, at the same temperature, and this solution syphoned into the flask. When half of the solution had entered a stop watch was started.

At suitable intervals during the subsequent colour development volumes of approximately 30 ml were collected in the preheated 50 ml flasks and cooled as rapidly as possible. The time was noted when cooling commenced and when the temperature had dropped 40° C (10–20 seconds). The average of these times was recorded and we have assumed that the composition of the cooled aliquot approximates to the composition of the main volume of the reaction mixture at an instant half way between the two times. The solution was further cooled to 20–25° C and its extinction measured without delay in a 4 cm cell. With extinctions exceeding about 1.5 the accuracy of the Spekker Absorptiometer was not sufficient and when such an extinction was obtained using a 4 cm cell the measurement was repeated using a 2 cm cell and the corresponding extinction on the 4 cm cell calculated by the use of a carefully determined conversion factor.

EXPERIMENTAL RESULTS

1. *Velocity Experiments*

All velocity experiments were conducted in an initial volume of 500 ml of solution, of known acidity, which was $2 \cdot 10^{-4}$ M with respect to divalent manganese and $2 \cdot 10^{-2}$ M with respect to periodic acid. Individual time and extinction values have not been quoted as they would make the report too cumbersome. The results of a typical experiment are shown in Table I.

In Fig. 1 four curves are shown which are typical of those from which velocity

TABLE I

VELOCITY DATA 4.0 M NITRIC ACID 79.6° C. E_{max} 1.97. MEAN K (OVER EXTINCTION RANGE 0.75–1.9) 17.5

Time after the addition of periodate (seconds)	Extinction	Time after the solution has an extinction of 0.10. (seconds)	Velocity Constant K	K as Percentage of Mean K
610	0.06	— 130	—	
760	0.11	20	—	
885	0.17	145	19.6	112
1030	0.27	290	18.7	107
1155	0.38	415	17.9	102
1300	0.56	560	17.9	102
1470	0.815	730	17.7	101
1628	1.07	888	17.4	100
1785	1.34	1045	17.6	100
1930	1.52	1190	17.4	100
2095	1.68	1355	17.3	99
2274	1.81	1534	17.4	100
2455	1.89	1715	17.7	101
2670	1.96	1930	—	
2865	1.97	2125	—	
3070	1.97	2330	—	

constants have been calculated (see later). Curves (1) and (2) are smooth whilst (3) has a slight "flattening" between extinctions of 1.6 and 1.9 and curve 4 reaches its maximum by an abrupt step at an extinction of 1.8. Fig. 2 illustrates typical extinction-time curves from which no quantitative deductions were possible. Such reactions result from a combination of high temperature and low acidity and are characterized by the abrupt commencement of the curves which are generally almost linear up to an extinction of 1.5.

The main data of the investigation are collected in Tables II–V. The first three tables summarize the results of experiments at various temperatures in both nitric and sulphuric acids. Table V shows data for experiments conducted in 1 M nitric acid at 80° C to which neutral salts were added. An approximate

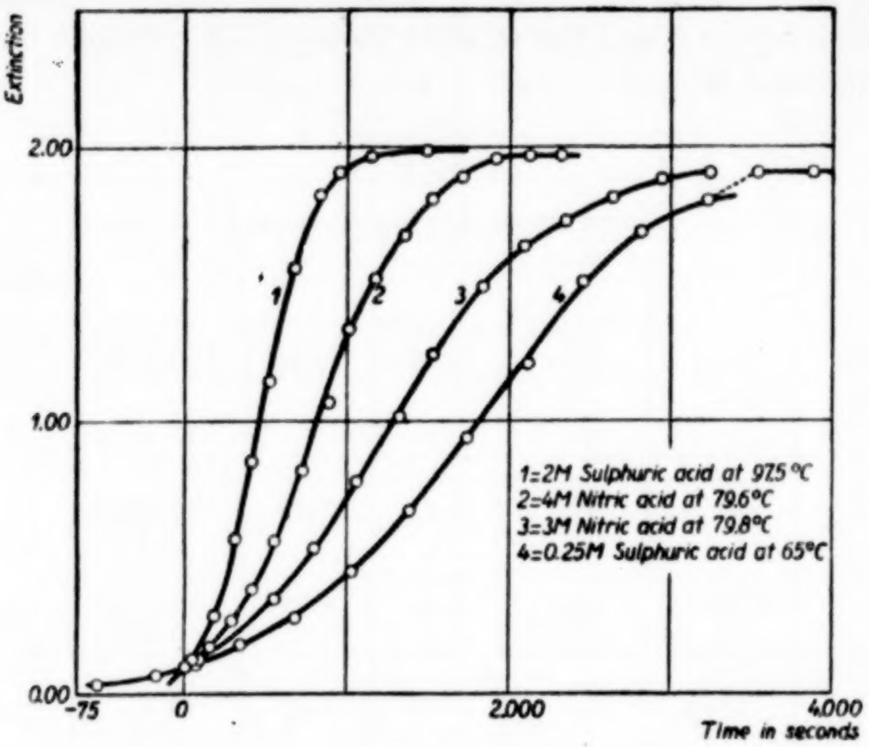


Fig. 1

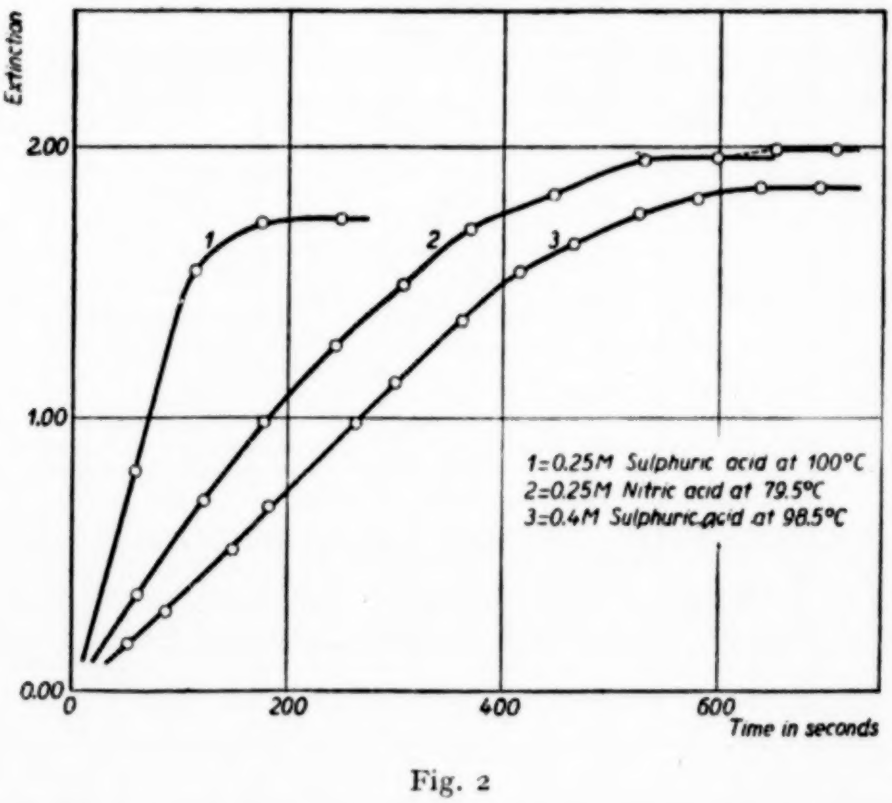


Fig. 2

value for the hydrogen ion activity at room temperature is given, in all experiments, as a measure of the comparative acidity of solutions. The effect of ions in solution may be compared by the values for μ ½. E_{max} is used as a symbol for the greatest extinction recorded in each experiment. The mean velocity constant and the columns showing the relative variation of velocity constants over the extinction range 0.75–1.9 and the relative value of the constant at an extinction of 0.25 are discussed later.

TABLE II

TEMPERATURE APPROXIMATELY 80° C

Molarity (and hydrogen ion activity)	Acid	Temperature °C	μ ½	E_{max}	Mean K	Value of K relative to the mean (Percentage)	
						Spread E 0.75–1.9	Value at E 0.25
1. 0.1 (0.1)	HNO_3	80.0	0.35	1.39	very great	—	—
2. 0.25 (0.2)	HNO_3	79.5	0.52	2.00	(75)	—	—
3. 0.50 (0.35)	HNO_3	80.0	0.72	1.93	11.6	7	110
4. 1.0 (0.7)	HNO_3	80.2	1.01	1.93	8.14	7	120
5. 2.0 (1) (1.6)	HNO_3	79.9	1.42	1.94	9.00	8	125
(2) (0.8)	H_2SO_4	79.8	2.45	2.01	17.6	3	99
6. 3.0 (1) (2.7)	HNO_3	79.9	1.74	1.95	11.0	9	124
(2) (1.4)	H_2SO_4	80.0	3.00	1.98	39.7	2	103
7. 4.0 (4.0)	HNO_3	79.6	2.00	1.97	17.5	2	108
8. 6.0 (7)	HNO_3	80.4	2.45	1.91	48.9	4	110
9. 8.0	HNO_3	80.2	2.82	1.89	137	7	111

1. Slight turbidity formed. Subsequent coagulation of black solid; 2. See Curve (2), Fig. 2; 6. (1) See Curve (3), Fig. 1; 7. See Curve (2), Fig. 1; 3, 4 and 5. (1) Curves intermediate between the types represented by (2) and (3), Fig. 1; 5 (2), 6 (2), 8 and 9. Similar to curves (1) and (2), Fig. 1.

TABLE III

TEMPERATURE APPROXIMATELY 100° C

Molarity (and hydrogen ion activity)	Acid	Temperature °C	$\mu^{1/2}$	E_{max}	Mean K	Value of K relative to the mean (Percentage)	
						Spread E 0.75–1.9	Value at E 0.25
1. 0.1 (0.1)	H_2SO_4	100	0.5	0.80	very great	—	—
2. 0.25 (0.15)	H_2SO_4	100	0.88	1.74	(225)	—	—
3. 0.40 (0.2)	H_2SO_4	98.5	1.1	1.87	(55)	—	—
4. 0.5 (1) (0.35)	HNO_3	100	0.72	1.87	very great	—	—
(2) (0.25)	H_2SO_4	102	1.24	1.94	43.5	9	115
5. 1.0 (1) (0.7)	HNO_3	98.5	1.01	2.00	(50)	—	—
(2) (0.4)	H_2SO_4	99.8	1.74	2.03	24.6	6	110
6. 2.0 (1) (1.6)	HNO_3	99.9	1.42	1.92	16.9	9	125
(2) (0.8)	H_2SO_4	97.5	2.45	2.00	32.1	6	104
7. 4.0 (1) (4)	HNO_3	99.9	2.00	1.91	83.0	10	106
(2) (2.2)	H_2SO_4	100	3.46	1.93	240	6	108

1. Turbidity formed. Subsequent coagulation of black solid; 4. (1) Very slight turbidity formed; 2. See curve (1), Fig. 2; 3. See curve (3), Fig. 2; 5. (1) Similar to curve (3), Fig. 2; 6. (2) See curve (1), Fig. 1; 6. (1) Curve intermediate between the types represented by (2) and (3), Fig. 1; 4. (2), 5 (2) and 7 (1) Similar to curves (1) and (2), Fig. 1; 7. (2) Too rapid for a curve to be drawn with any accuracy.

TABLE IV

MISCELLANEOUS TEMPERATURES

Molarity (and hydrogen ion activity)		Acid	Temperature °C	μ ½	E_{max}	Mean K	Value of K relative to the mean (Percentage)	
							Spread E 0.75–1.9	Value at E 0.25
1. 0.25 (0.15)		H_2SO_4	65.0	0.88	1.91	8.50	10	112
2. 1.0 (0.7)		HNO_3	60.0	1.01	—	(4)	—	—
4. 4.0	(1) (4)	HNO_3	60.1	2.00	1.95	9.08	7	112
	(2) (2.2)	H_2SO_4	68.0	3.46	1.95	65.3	1	100

1. See curve (4), Fig. 1; 2. Experiment abandoned before completion. Very slow with smooth curve; 3. (1) Curve intermediate between the types represented by (2) and (3), Fig. 1; 3. (2) Similar to curves (1) and (2), Fig. 1.

TABLE V

TEMPERATURE APPROXIMATELY 80° C. 1 M HNO_3 WITH ADDED ELECTROLYTE

Added Electrolyte	Molarity of Electrolyte	Temperature °C	μ ½	Mean K	Value of K relative to the mean (Percentage)	
					Spread E 0.75–1.9	Value at E 0.25
1. None	—	80.2	1.01	8.14	7	120
2. Sodium Sulphate	1.0	80.0	2.00	14.4	1	87
3. Sodium Sulphate	2.0	80.0	2.65	32.3	5	117
4. Aluminium Sulphate	0.5	80.0	2.91	26.2	5	95
5. Zinc Nitrate	3.0	80.2	3.16	33.6	8	105

1. Curve intermediate between the types represented by (2) and (3), Fig. 1, 2, 4 and 5. Similar to curves (1) and (2), Fig. 1.

The data for E_{max} and K for nitric acid solutions at 80° C and sulphuric acid at 100° C are collected in Table VI and plotted in Figs 3 and 4.

2. *The Induction Period*

The induction period which precedes the formation of permanganate has been measured, for comparative purposes, by the time required for a faint colour to

TABLE VI

Molarity	Nitric Acid 80° C		Sulphuric Acid 100° C	
	E_{max}	Mean K	E_{max}	Mean K
0.1	1.39 (Precipitation)	—	0.80 (Precipitation)	—
0.25	2.00	(75)	1.74	(225)
0.40	—	—	1.87	(55)
0.50	1.93	11.6	1.94	43.5
1.0	1.93	8.14	2.03	24.6
2.0	1.94	9.00	2.00	32.1
3.0	1.95	11.0	—	—
4.0	1.97	17.5	1.93	240
6.0	1.91	48.9	1.80	Too great for measurement
8.0	1.89	137	1.37	,,
10.0	1.87	Too great for measurement	0.45	,,
12.0	1.76	,,	0.09	,,
13.0	1.72	,,	—	—
14.0	(Precipitation)	—	0.03	Too great for measurement

appear after addition of periodate to a solution of divalent manganese. We have arbitrarily chosen an extinction of 0.1 (with conditions the same as those used in the velocity experiments) to mark the end of the induction period and the commencement of the colour development proper.

Under any given set of conditions the induction period is not exactly constant with different solutions, probably owing to the presence of varying traces of inhibitors, but it is generally reproducible if aliquots from the same solution are tested.

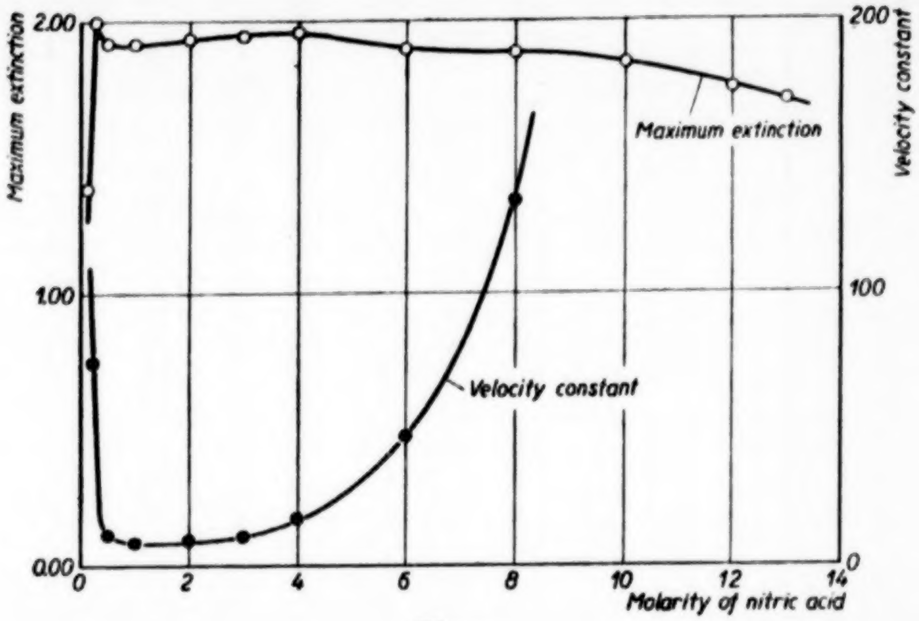


Fig. 3

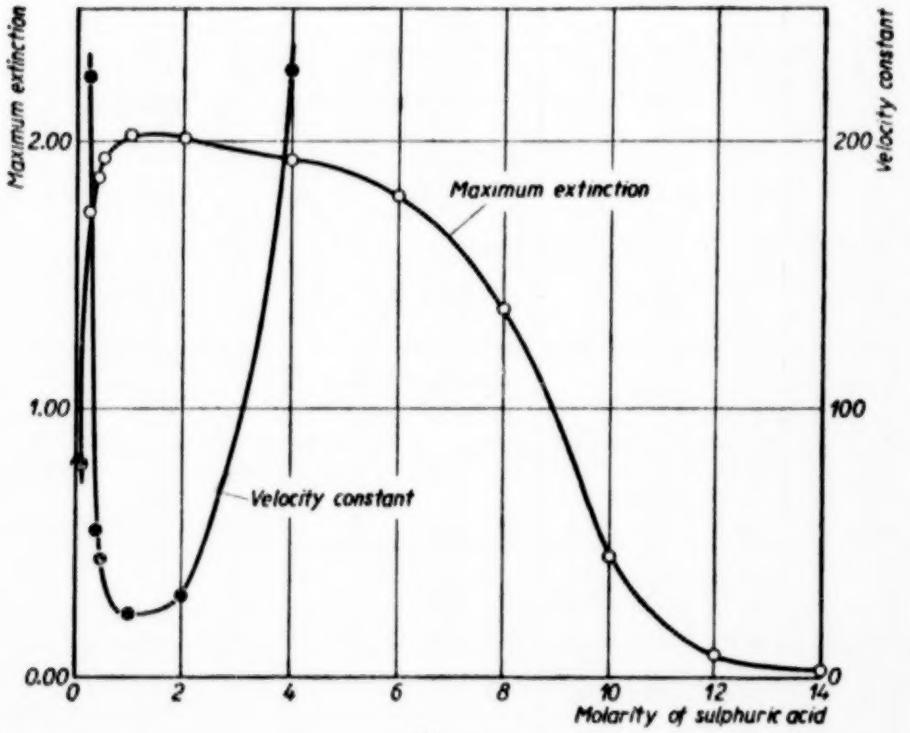


Fig. 4

The time required for the permanganate colour to appear is dependent upon the velocity of the subsequent reaction. Rapid reactions are invariably preceded by a relatively short induction period but the latter is largely dependent upon the amount of manganese present and increases rapidly as the concentration of manganese *decreases*.

The presence of very small concentrations of certain reducing agents such as nitrite, sulphite or hydrogen peroxide also lengthens the induction period although the concentration of reductant must exceed that of the manganese before the effect is appreciable.

Two methods for shortening the induction period of a given solution are of significance in this investigation, the use of manganese dioxide and metallic platinum. Experiments with these substances will be briefly outlined.

1. Theory (see later) predicts that quadrivalent manganese and not permanganate should catalyse the oxidation of divalent manganese and should greatly reduce or eliminate any induction period. This may be shown to be true by the addition of a few micrograms of manganese dioxide (in the form of a standardized fine suspension) to a solution of several thousand micrograms of divalent manganese, when the time for the production of colour is reduced to a tenth or less of its normal duration. Two examples of this behaviour are given in Table VII with solutions of 2 M sulphuric acid at 80° C, $2 \cdot 10^{-4}$ M with respect to divalent manganese and $2 \cdot 10^{-2}$ M with respect to periodate.

TABLE VII

Additions (To 150 ml of solution containing 1650 micrograms Mn)	Induction Period
None	47, 52 Mean 50 minutes
11 micrograms Mn as MnO_4^-	22 minutes
11 micrograms Mn as MnO_2	2 minutes
None	28, 29 Mean 29 minutes
11 micrograms Mn as MnO_4^-	10 minutes
11 micrograms Mn as MnO_2	1.5 minutes

2. The induction period is markedly decreased, even in the presence of reducing agents, by the addition of smooth metallic platinum to the solution. The subsequent rate of oxidation is also considerably more rapid when platinum is added but no effect on the final extinction has been found provided that the acidity exceeds 1 M with respect to sulphuric acid or is between 3 M and 8 M if nitric acid is used. In weaker acid solutions or in nitric acid solutions more concentrated than 8 M, manganese dioxide is deposited on the metal surface as an adherent

coating. The data in Table VIII are taken from typical experiments which illustrate the effect of platinum in reducing the induction period found with solutions of various acidities, etc. Solutions $2 \cdot 10^{-2}$ M with respect to periodate were kept at a temperature of 100° C with and without a wire mesh platinum electrode present. (The surface area of the metal was approximately 30 sq. cm).

TABLE VIII

Conditions	Molarity of Divalent Manganese Solution	Approximate Induction Period	
		Without Platinum	With Platinum
1. 1.0 M H_2SO_4	$2 \cdot 10^{-4}$	6 minutes	1 minute
2. 2.0 M HNO_3	$2 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 10^{-5}$* $5 \cdot 10^{-6}$ *	4 minutes 35 minutes 50 minutes	45 seconds 1.5 minutes 2 minutes
3. 4.0 M HNO_3	$2 \cdot 10^{-4}$	2.5 minutes	30 seconds
4. 2.0 M HNO_3 $1 \cdot 10^{-2}$M H_2O_2	$2 \cdot 10^{-4}$	30 minutes	1.5 minutes
5. 2.0 M HNO_3 $5 \cdot 10^{-3}$M H_2O_2	$2 \cdot 10^{-4}$	20 minutes	1 minute
6. 2.0 M HNO_3 $5 \cdot 10^{-3}$M SO_3^{-2}	$2 \cdot 10^{-4}$	25 minutes	4 minutes

* Induction measured as the time required for a distinct pink colour to appear

THE TREATMENT OF EXPERIMENTAL DATA

It will be seen from a study of the extinction — time curves shown in Fig. 1 — that permanganic acid is formed from divalent manganese by a reaction which, under most conditions, has the form of a first order autocatalysed first order reaction. The permanganate which is produced however, is most unlikely to be the catalyst. In the absence of a pentavalent state of the manganese atom the only feasible unimolecular change, permanganate to manganate (with a standard potential of 0.54 V), would have to drive the oxidation stage, divalent to trivalent manganese, (having a standard potential of 1.5 V). It is therefore necessary to assume the presence of another catalyst, which is present throughout the reaction in a concentration which is proportional to that of the permanganate. This catalyst must be a compound with manganese in a valency state other than six or seven and it can therefore be assumed to possess comparatively negligible light absorbing powers.

The oxidation by periodate should theoretically not commence (or not reach an appreciable velocity) unless this catalyst is present and the induction period normally found with the reaction is clearly the time necessary for an appreciable concentration of catalyst to accumulate. For mathematical purposes an initial concentration of catalyst must be assumed. If B gram molecules per litre is such a concentration (at a certain time after the addition of periodate) then the velocity of the reaction t seconds later, when a further concentration of x gram molecules per litre of divalent manganese has been oxidized, is given by the expression:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)\,(B + y) \qquad 1$$

where k is a constant and y is the concentration of catalyst produced along with the permanganate. We have arbitrarily chosen B to be the concentration of catalyst that is present in solutions having an extinction of 0.10 due to permanganate. The term, a, represents the concentration of unoxidized manganese in these solutions.

Before the above equation can be used it is necessary to relate the velocity to changes in extinction.

If E_p is the extinction corresponding to the complete formation of permanganic acid and E_{max} the maximum extinction obtained in any experiment after all divalent manganese has been oxidized then, provided that the only oxidized forms of manganese present in appreciable concentrations are the catalyst (colourless) and permanganate we have the ratio:

$$\frac{[\text{catalyst}]}{[\text{MnO}_4^-]} = \frac{E_p - E_{max}}{E_{max}} = f$$

where f is a constant for each experiment.

It follows that:

$$E_p = E_{max}\,(1 + f)$$

and that the concentration of permanganate corresponding to an extinction of E will be:

$$\frac{E}{E_p}\,(2 \cdot 10^{-4}) \quad \text{or} \quad \frac{(2 \cdot 10^{-4}) \cdot E}{E_{max}\,(1 + f)}$$

The concentration of manganese which has been oxidized when the extinction of the solution is E will be:

$$[\text{MnO}_4^-] + [\text{Catalyst}] = [\text{MnO}_4^-] + f.[\text{MnO}_4^-] = (1 + f)\,[\text{MnO}_4^-] = \frac{(2 \cdot 10^{-4})E}{E_{max}}$$

If $E^1 = E - 0.1$, *i.e.*, any extinction measured from 0.1 as zero ($t = 0$), the term $(a - x)$ in equation 1 becomes

$$2\cdot 10^{-4} - \frac{0.1.}{E_{max}}\, 2\cdot 10^{-4} - \left(\frac{E^1.(2\cdot 10^{-4})}{E_{max}}\right)$$

or:

$$(a - x) = \frac{2\cdot 10^{-4}}{E_{max}}\,(E_{max} - 0.1 - E^1) \tag{2}$$

The concentration B is, by definition, the concentration of permanganate corresponding to an extinction of 0.10 multiplied by f, or:

$$\frac{2\cdot 10^{-4}.\ 0.10}{E_{max}\,(1 + f)}\,.f.$$

Similarly the concentration y is equal to:

$$\frac{2\cdot 10^{-4}.E.^1}{E_{max}\,(1 + f)}\,.f.$$

$$\text{whence: } (B + y) = \frac{2\cdot 10^{-4}}{E_{max}} \cdot \frac{f}{(1 + f)}\,(0.1 + E^1) \tag{3}$$

Since x is equal to $\frac{2\cdot 10^{-4}}{E_{max}}\,.E^1.$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2\cdot 10^{-4}}{E_{max}} \cdot \frac{dE^1}{dt} \tag{4}$$

Substituting the appropriate values from equations 2, 3 and 4 into equation 1 we obtain the latter in a form suitable for integration:

$$\frac{dE^1}{dt} = \frac{k.2\cdot 10^{-4}}{E_{max}} \cdot \frac{f}{1 + f}\,(E_{max} - 0.1. - E^1)\,(0.1 + E^1) \tag{5}$$

Integration of this expression (substituting $E - 0.1$ for E^1 after integration) gives:

$$k.\frac{f}{1 + f} = K = \frac{2.3}{(2\cdot 10^{-4})} \cdot \frac{1}{t} \cdot \log_{10} \frac{E(E_{max} - 0.1)}{0.1(E_{max} - E)} \tag{6}$$

Equation 6 thus enables a constant, K, to be calculated from the data obtained in most of the velocity experiments of this investigation. The time necessary for an extinction of 0.10 to be obtained was estimated graphically where necessary.

K has been evaluated in all suitable experiments at the determined extinction values between 0.20 and (E_{max}—0.05). The use of extinction values nearer to 0.10 or E_{max} would have resulted in appreciable inaccuracies for K owing to the uncertainty of absorption measurements. It was found that although K sometimes varied considerably in each experiment, the values obtained on using extinctions greater than 0.75 (*i.e.*, between 0.75 and 1.9) were approximately constant. The figures for 'mean K' that are recorded in Tables II–V are the average of such values, generally five or six in each experiment.

If individual values of the constant in any experiment are calculated as a percentage of the 'mean K' a measure of the variation of the constant is obtained. An example of this is shown in the last column of Table I. The values of K relative to the 'mean' value have been plotted against the corresponding extinctions. In most cases a smooth curve is obtained which is nearly horizontal between the extinctions 1.9 and 0.75 but which rises as the extinction further decreases. The extent of this velocity increase is given by the estimated value of K (relative to the 'mean' value) at an extinction of 0.25, which is shown in the last column of Tables II–V. Certain experiments in sulphuric acid media are exceptional in that K varies only slightly and in two of the experiments with added electrolyte (see Table V) the velocity is actually less at the commencement of the oxidation than it is at the end.

As a measure of the variability of K in each experiment the maximum spread of the constants relative to the 'mean K', is given in Tables II–V for the extinction range 0.75–1.9.

In most experiments where the conditions were such that equation 6 could not be employed, very approximate values for K are shown in brackets. These figures have been obtained from a comparison of the times required for half formation of permanganate with the times required in experiments of known K. The figures are meant only as an indication of the overall velocity of the oxidation and do not represent true velocity constants.

It will be seen from equation 6 that the value of K depends upon two constants, k the true velocity constant of the reaction, and f, a factor governing the amount of catalyst produced in any particular experiment. Unfortunately E_p is not known with sufficient accuracy to enable a reliable value for f to be calculated for most of the experiments and a knowledge of this constant is of little use as the activity coefficient of the catalyst probably varies considerably according to conditions (*i.e.*, B and y in equation 1 should strictly be used to represent the active mass of the catalyst). Similarly k has no general significance as it is almost certainly affected by the acidity and ionic strength of solutions.

A pronounced variation of f with temperature (see later) makes it impossible to calculate the energy of activation of the reaction. The velocity increases approximately two or three times for a rise in temperature of 20° C, except at low acidities when the increase is much more rapid and the general nature of the reaction alters.

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

For convenience the conclusions from this investigation may be considered under two headings. We propose to discuss firstly the probable mechanism of the reaction and secondly to suggest the most satisfactory way to use this oxidation for the absorptiometric determination of manganese.

PART I. MECHANISM OF THE REACTION

A. Rate Determining Reaction

In view of the thermodynamic improbability of the reaction:

$$MnO_4^- + Mn^{+2} \rightarrow MnO_4^{-2} + Mn^{+3}$$

in acid solution, a catalyst for the oxidation of divalent manganese which gives a first order catalysed first order reaction must be, by elimination, quadrivalent manganese. This assumption is strongly supported by the absence of any appreciable induction period when solutions are treated with a few micrograms of manganese dioxide (cf. Table VII).

The exact form of combination of the catalyst, however, is uncertain. The ion Mn^{+4} is improbable. Even if such a cation could exist in solution the constant for the equilibrium:

$$MnO_2 + 4H^+ \rightleftharpoons Mn^{+4} + 2H_2O$$

would almost certainly not be greater than 10^{-30} and thus the free energy of the ion Mn^{+4} would be at least + 50000 cal, making its formation from divalent manganese impossible using an oxidant of standard potential less than 2 volts (periodate). The catalyst is therefore more likely to be the dioxide or, as appreciable concentration of soluble Mn^{IV} can exist in acid solution, some ion such as MnO^{+2} (10).

Probably several forms of quadrivalent manganese can take part in the reaction and the suggested mechanisms below are shown with MnO_2 and a more soluble form, MnO^{+2}, for which we have assumed a free energy of ca — 40000 cal. There is, of course, no direct evidence for this ion or its free energy of formation and it is postulated here solely as an illustration of the reaction of a possible soluble form.

The suggested initial reaction then becomes:

$$Mn^{+2} + MnO_2 + 4H^+ \rightarrow 2Mn^{+3} + 2H_2O \qquad 1$$

$$Mn^{+2} + MnO^{+2} + 2H^+ \rightarrow 2Mn^{+3} + H_2O$$

Such reactions could arise from the couple:

$$Mn^{+2} \rightarrow Mn^{+3} + e\ (E_o - 1.5) \qquad (2)$$

driven by: $Mn^{+3} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4H^+ + e\ (E_o - 1.05)$

or: $Mn^{+3} + H_2O \rightarrow MnO^{+2} + 2H^+ + e\ (E_o - 1.3)$ (3)

Reaction (1) will only proceed, therefore, provided that the concentration of trivalent manganese is small, otherwise the well known disproportionation[3,4,9,14]

$$2Mn^{III} \rightleftharpoons Mn^{II} + Mn^{IV}$$

occurs. In the presence of substances forming complexes with Mn^{III} this disproportionation is known to reverse (*e.g.*, manganese dioxide dissolves in solutions of divalent manganese in pyrophosphoric acid[14]) and there is no apparent reason why quadrivalent manganese should not react in the manner shown in (1) provided that the trivalent ion is rapidly removed by oxidation. The reaction would be expected to be slow, however, especially as only ions with the same sign are involved.

From a consideration of the potentials it is clear that an ionic form of Mn^{IV} will be much more reactive than the dioxide. That an ion is taking part in the reaction, instead of (or as well as) MnO_2, is indicated by the increase of velocity with ionic strength in solutions of the same acidity (cf. Table V). Such behaviour would be expected with two charged ions of the same sign from the Brønsted relationship. Unfortunately solutions are too concentrated for the limiting form of the Debye-Hückel equation to apply and no quantitative conclusions are possible.

The velocity would also be expected to be dependent upon acidity but this dependence is probably masked by the effect of acidity on the production of the catalyst (see later).

B. Replenishment of Catalyst, First Stage Oxidation to Mn^{IV}

In order that reaction (1) may occur it is necessary for trivalent manganese to be rapidly removed by oxidation and for more catalyst to be produced than is used up. This can occur by the oxidation of the two Mn^{+3} ions formed in (1) to give two Mn^{IV} molecules, the couple (3) being driven by the powerful periodate-iodate couple.

$$IO_3^- + 3H_2O \rightarrow H_5IO_6 + H^+ + 2e \ (E_0 - 1.7)$$

The result will be the formation of two Mn^{IV} molecules from one initial Mn^{IV} molecule and one Mn^{+2} ion, the second part of the reaction being so rapid in comparison with (1) that equilibrium conditions probably apply, with the equilibrium sufficiently to the right to prevent any appreciable accumulation of Mn^{+3} ions.

$$H_5IO_6 + 2Mn^{+3} \rightleftharpoons 2MnO^{+2} + IO_3^- + H_2O + 3H^+ \tag{4}$$

$$H_5IO_6 + 2Mn^{+3} + H_2O \rightleftharpoons 2MnO_2 + IO_3^- + 7H^+$$

(Equilibrium constant approx. 10^{20})

The first stage in the oxidation of divalent manganese to permanganate may be represented, therefore, by (5)

$$H_5IO_6 + Mn^{+2} \rightarrow MnO_2 + IO_3^- + 3H^+ + H_2O \tag{5}$$

$$H_5IO_6 + Mn^{+2} \rightarrow MnO^{+2} + IO_3^- + H^+ + 2H_2O$$

The reason why the periodate — iodate couple with a standard potential of — 1.7 V cannot rapidly oxidize Mn^{+2} to Mn^{+3}, directly, is not known. (A similar behaviour is found with the persulphate-sulphate couple. This has a potential of — 2.0 V but nevertheless needs the catalytic action of silver ions).

An extremely slow direct oxidation by periodate probably does occur, otherwise it is difficult to explain why the reaction should ever commence, but when the initial concentration of Mn^{+2} is less than 10^{-5} M the induction period becomes very lengthy owing to the difficulty of accumulating an appreciable concentration of catalyst. Similarly a trace of reductant unattacked by periodate but with a potential less negative than that of the $Mn^{+2} \rightarrow Mn^{IV}$ couple (ca — 1.3) greatly increases the induction period because of the removal of any quadrivalent manganese.

A catalyst enabling periodate to oxidize divalent manganese directly to Mn^{IV} would be expected to eliminate any induction period and cause a general increase in the velocity of the reaction. Such catalysis has been found to occur on the surface of smooth metallic platinum (cf. Table VIII). The quadrivalent manganese thus produced forms, under certain conditions, an adherent coating of dioxide on the metal surface.

C. Second Stage Oxidation at High Acidity

As the manganate ion has no stability in acid solution it is necessary to assume the direct oxidation of quadrivalent manganese to permanganate by reactions such as the following:

$$MnO_2 + 2H_2O \rightarrow MnO_4^- + 4H^+ + 3e\ (E_o - 1.67) \qquad (6)$$

$$MnO^{+2} + 3H_2O \rightarrow MnO_4^- + 6H^+ + 3e\ (E_o - 1.58)$$

However, in view of the high negative potential of the couple involving manganese dioxide it is unlikely that this compound will be appreciably oxidized except at low acidity. (This assumption has been qualitatively confirmed by experiment). Thus any dioxide or similar compound with a free energy of less than about 100000 cal, although probably capable of acting as a catalyst for the oxidation of divalent manganese, will not, once formed, be easily further oxidized to permanganate.

Presumably, therefore, the permanganate ion originates largely from a more ionic form of quadrivalent manganese, the couple shown in (6) being driven by the periodate-iodate couple of standard potential –1.7 V. The total reaction, which in view of the slowness of (1) probably amounts to an equilibrium, is therefore:

$$1.5\ H_5IO_6 + MnO^{+2} \rightleftharpoons MnO_4^- + 4.5H^+ + 1.5\ IO_3^- + 1.5\ H_2O \qquad (7)$$

(Equilibrium constant approx. 10^6)

The existence of this equilibrium will account for the fact that the concentration of catalyst is directly proportional to the concentration of permanganate. Furthermore, as the addition of acid sends this equilibrium to the left, a greater concentration of catalyst would be found at high acidity than at low, thus partially explaining the rapid increase in the velocity constant with hydrogen ion concentration and the drop in extinction which corresponds to the increase in velocity constant (see Figs 3 and 4).

It must be admitted, however, that the decrease in extinction is not directly governed by equation (7) as the addition of iodate or periodate has much less effect on the maximum extinction than would be expected if the variation shown in Tables II–IV arose solely from the alteration of this equilibrium. The latter most likely governs the initial formation of quadrivalent manganese, but it is necessary to postulate the irreversible formation of a less easily oxidizable form of Mn^{IV} from some of the ionic form.

In most experiments this unoxidized Mn^{IV} must be present in a colloidal or "soluble" condition, but with nitric acid solutions MnO_2 is actually precipitated if the acid concentration becomes too great. The presence of a form of quadrivalent manganese out of true equilibrium with permanganate may account for the slightly erratic values for E_{max} that are found in some nitric acid solutions. Varying amounts of this quadrivalent manganese probably become oxidized towards the end of the reaction, when the Mn^{IV} concentration is at its highest, resulting for example in the definite 'step' which sometimes precedes the maximum extinction or the "flattening" in such curves as (3) Fig. 1.

The above effects are not found to such an extent with strong sulphuric acid solutions, in which Mn^{IV} can probably exist more easily in an 'ionic' form. E_{max} values are more reproducible and no precipitation occurs even at the highest acid concentration.

The equilibrium shown by (7) is markedly temperature dependent. This may be demonstrated by the addition of iodate to sulphuric acid solutions in which dermanganate has been fully developed. Although little effect upon the extinction is noted when solutions are hot, almost complete fading of the permanganate colour is observed after a few hours at room temperature, the permangenate being rapidly formed again on heating the solutions. In nitric acid media MnO_2 separates from the cold solutions. The temperature dependence of this equilibrium results, as was mentioned previously, in a variation of f with temperature. This prevents any calculations of the energy of activation of (1) based on variations of the value of k.

D. Second Stage Oxidation at Low Acidity

It will be seen from Figs 3 and 4 that although K increases and E_{max} decreases with increasing acidity, as would be expected from equation (7), this is only so when the concentration of acid exceeds about 1.5 M. The curve showing the variation of K with acidity has a minimum at 1.5 M. With less acid than this the constant again increases. Furthermore, the rate of increase in the value of K on the right of the minimum is not as rapid as it would be if f were solely dependent on the equilibrium (7) (in which the hydrogen ion activity is raised to the power of four or more).

Clearly, therefore, another reaction which produces quadrivalent manganese at the expense of permanganate must be taking place simultaneously and in opposition to (7), this reaction being favoured by a decrease in acidity. The nature of such a reaction is not at once obvious.

Although at very low acidity the whole nature of the oxidation alters and gives place to a very rapid reaction showing little sign of autocatalysis (see for example Fig. 2), there are indications that at first the velocity increases without a change in the basic mechanism of oxidation, *i.e.*, the concentration of catalyst remains proportional to the concentration of permanganate (see for example Table II: 3, 4 and 5; Table III: 4 (2), 5 (2) and 6 (2)).

No explanation of such behaviour is possible on the assumption that all quadrivalent manganese is in equilibrium with the permanganate. If this were so decreasing acidity would invariably give rise to progressively less Mn^{IV}. The behaviour can be reasonably explained, however, by again postulating the irreversible production, from "soluble" or "ionic" Mn^{IV}, of a less reactive compound of lower free energy, this compound being capable of oxidizing divalent manganese (1) but incapable of being itself oxidized to permanganate. Such an assumption explains the similarity of the periodate oxidation in solutions of both low and high acidity. In dilute acid, for example, E_{max} is again slightly erratic and may be preceded by a "step" in the extinction-time curve (see for example curve (3), Fig. 2). Manganese dioxide separates from very dilute sulphuric and nitric acid solutions as well as from concentrated nitric acid and in all such solutions platinum metal becomes coated with the dioxide (which does not occur where only small concentrations of "non ionic" Mn^{IV} are assumed to be present).

This irreversible change in the form of Mn^{IV}, which we assume occurs to some extent in all solutions, is obviously favoured by low acidity. The following type of reaction may take place:

$$MnO^{+2} + OH^- \rightarrow MnOOH^+, \quad MnOOH^+ + OH^- \rightarrow MnO(OH)_2 \qquad (8)$$

The assumption of some form of hydrolysis is supported by the effect of temperature on dilute acid solutions. From a comparison of experiment 1 Table IV, with experiment 2 Table III, or of experiments 3 and 4 Table II, with experiments 4 (1) and 5 (1) Table III, it will be seen that an increase in temperature results in a rapid increase in velocity, a much greater effect than normally encountered. The effect is similar to that observed when the acid concentration is further reduced and can best be explained as the direct result of the effect of temperature on hydrolysis, due to the rapid increase of the dissociation constant of water with an increase in temperature.

Finally it should be noted that although in sulphuric acid solutions at 100° C the minimum in the velocity constant curve coincides with the maximum in the E_{max} curve (Fig. 4), this is not so with nitric acid solutions at 80° C (Fig. 3). It must be remembered, however, that the maximum in the E_{max} curve (minimum production of Mn^{IV}) need not coincide exactly with the minimum velocity, as the velocity depends not only upon the total quantity of Mn^{IV} but upon the free energy of the catalyst, the acidity and the ionic strength of solutions.

E. The Effect of the Guyard Reaction on the Velocity of Oxidation

Permanganate and manganous ions are known to react with each other in solution to produce quadrivalent manganese compounds (the Guyard reaction). As quadrivalent manganese is a catalyst for the oxidation of divalent manganese by periodic acid the Guyard reaction would be expected to be an interfering factor in the oxidation mechanism outlined above. Such interference probably exists and may account for both the variation of the velocity constant and extinction at low acidity and the absence of autocatalysis at low acidity (see for example Fig. 2).

The term 'Guyard reaction'* is normally applied to the reaction represented by:

$$3\,Mn^{+2} + 2\,MnO_4^- + 2\,H_2O \rightarrow 5\,MnO_2 + 4\,H^+ \qquad (9)$$

TOMPKINS[9] has shown ,however, that the dioxide is produced from the hydrolysis of ionic Mn^{IV}, so that the basic reaction may be written, for example:

$$3\,Mn^{+2} + 2\,MnO_4^- + 6\,H^+ \rightarrow 5\,MnO^{+2} + 3\,H_2O \qquad (10)$$

If the Guyard reaction occurs during the periodate oxidation, directly an appreciable concentration of permanganate is present quadrivalent manganese, in *addition* to that formed via reaction (7), will be produced by (9) or (10). The initially large values for K in most experiments, therefore, may be explained by the assumption that the concentration of catalyst produced from the Guyard reaction is very small but, at the beginning of the reaction, it is appreciable in comparison with the concentration produced in the normal manner. As the oxidation proceeds the total amount of catalyst increases until by the time that the extinction reaches about 1.0 the 'Guyard' catalyst is generally present in a relatively small concentration and has little effect upon the velocity constant.

The production of manganese dioxide catalyst from the interaction of permanganate with manganous ions may similarly account for the perceptible decrease in the induction period when a trace of permanganate is added (see Table VII).

It will be seen from (9) and (10) that the rate of production of Mn^{IV} is likely to increase at both high and low acidity. The interference of this with the normal course of oxidation will depend, however, upon the relative quantity of catalyst

---

* POLISSAR[15] proved that this reaction cannot take place by direct exchange between permanganate and manganous ions. Although several mechanisms have been suggested[3, 8, 9], we can find no evidence which conflicts with the assumption that it is a result of the permanganate-quadrivalent manganese couple (6) causing the direct (uncatalysed) oxidation of divalent manganese to quadrivalent manganese:

$$Mn^{+2} + H_2O \rightarrow MnO^{+2} + 2\,H^+ + 2e\ (E_0 - 1.42)$$
$$Mn^{+2} + 2\,H_2O \rightarrow MnO_2 + 4\,H^+ + 2e\ (E_0 - 1.28)$$

that is produced in this manner. This may still be a comparatively small fraction of the whole at high acidity but in dilute acid solution reaction (9) is probably responsible for the loss of autocatalytic characteristics, due to the production of large quantities of manganese dioxide early in the oxidation.

F. Abnormal Behaviour in Sulphuric Acid Solutions

Two features of the periodate oxidation, peculiar to sulphuric acid media, are worthy of brief mention.

It will have been observed that in nitric acid solutions E_{max} decreases slightly as the acid concentration increases but that the extinction does not fall below about 1.7. In sulphuric acid solution, however, no lower limit to the extinction is found, the permanganate colour disappearing completely in solutions more concentrated than 12 M.

The pale yellow solutions which remain do not contain manganese solely in the quadrivalent state, as might be supposed, but probably consist very largely of a solution of manganese heptoxide:

$$2\,HMnO_4 \rightleftharpoons Mn_2O_7 + H_2O$$

This view is supported by the fact that solutions prepared from potassium permanganate alone behave in a similar manner and the permanganate colour is immediately reformed when water is added. On diluting solutions containing permanganic acid developed by the periodate oxidation the extinction does not increase to exactly the value to be expected from Fig. 4, unless solutions are warmed for a short period. Heating is presumably necessary to ensure that the quadrivalent manganese in equilibrium at high acidity is reoxidized to give the equilibrium conditions of the lower acidity.

Another phenomenon found with strong sulphuric acid solutions is the volatilization of permanganic acid in steam. When the sulphuric acid concentration exceeds 6 M the loss of manganese in this manner can be considerable and is of importance in analysis. (The loss from nitric acid solutions is negligible even when the concentration exceeds 14 M).

This subject does not directly relate to the mechanism of the periodate oxidation but in view of its general interest and analytical importance a brief account of the quantitative separation of manganese by distillation as permanganic acid is given elsewhere in the form of a short note.

PART II

CONDITIONS REQUIRED FOR A SATISFACTORY ABSORPTIOMETRIC METHOD FOR MANGANESE IN NITRIC AND SULPHURIC ACID SOLUTIONS

From a consideration of the experimental work described in this report and of the suggested general reaction mechanism it becomes possible to list the most important factors governing a satisfactory analytical application of the periodate oxidation.

a. The extinction obtained from a given quantity of manganese can vary in magnitude and reproducibility according to conditions and the attainment of a rapid reaction is therefore not the sole criterion of a suitable method.

b. The velocity of oxidation is mainly dependent upon the acidity of solutions and has a minimum value when the reaction takes place (at 100° C) in nitric or sulphuric acids of 1.5 M concentration. At lower acidities the reaction becomes very rapid owing to the increased production of the quadrivalent manganese catalyst.

This also results in a rapid decrease in the quantity of permanganate produced from a given quantity of manganese. Extinction values are rather erratic and the use of low acidity to increase velocity is not recommended.

c. With stronger acid solutions an increase in the formation of quadrivalent manganese again increases the velocity of the reaction but the final extinction under these conditions decreases less rapidly and extinction values are reproducible. Nevertheless, for several reasons, the acidity must not exceed certain approximate values. It is suggested that the most satisfactory acid range to use with sulphuric acid at 100° C is *3 M–6 M* and the corresponding range for nitric acid at 100° C is *4 M-7 M.*

d. With sulphuric acid concentrations greater than 6 M the decrease of extinction becomes very rapid, owing largely to the formation of permanganic anhydride. The effect with nitric acid is not so pronounced and is mainly the result of the formation of quadrivalent manganese. If the acidity becomes too great in nitric acid media manganese dioxide may precipitate. In view of the above effects, the acidity of sample and standard solutions should be reproduced to within at least 0.5 M and care should be taken to ensure that concentration changes due to evaporation, etc., do not exceed 5–10%.

e. If solutions are boiled the additional complication of permanganic acid volatility is encountered in the case of sulphuric acid solutions. This can lead to appreciable errors in acid solutions more concentrated than 6 M.

f. As the velocity of oxidation increases two or three times for an increase in temperature of 20° C it is obvious that as high a temperature as practicable should be used. The maximum extinction from a given quantity of manganese can vary by a few per cent, however, according to the exact temperature and the latter should be controlled to within 10° C. Superheating (which is very marked with sulphuric acid) may be avoided by the addition of glass beads, etc.

g. The reaction should not depend to any appreciable extent on the concentration of periodate provided that this exceeds the concentration of manganese some fifty or a hundred times. It is suggested that 0.5 of potassium metaperiodate is used for every 100 ml of solution, in which the concentration of divalent manganese should not exceed about $5 \cdot 10^{-4}$ M.

h. The nature of the reaction is such that complete oxidation is theoretically never achieved and the extinction time curve approaches a maximum asymptotically. Although, in practice, the extinction rapidly attains a maximum value within the sensitivity of measurement of the absorptiometer, the relatively slow approach to this value makes a visual estimation very deceptive and it is essential to allow time *after* the colour appears to be fully developed.

If solutions are maintained for 10 minutes at 100° C after the permanganate colour appears the maximum extinction will be obtained from even the most dilute acid solutions recommended in (c) above.

i. The periodate oxidation is preceded by an induction period during which a small concentration of quadrivalent manganese catalyst is formed by the very slow direct oxidation of the divalent manganese by periodic acid. Although under suitable conditions the induction period is only of the order of a few minutes it may, under certain circumstances, be much greater and constitute a serious disadvantage to the method. Such conditions are found when hydrogen perioxide or sulphurous acid is present (having been used, for example, to assist the dissolution of manganese dioxide at an earlier stage in the analysis) or when only a very small concentration (less than about 10^{-4} M) of manganese is present. A combination of these two factors can lead to an impossibly long induction period which renders the method useless unless steps are taken to reduce it. The presence of a large surface area of platinum metal (for example a gauze electrode) enables periodate to oxidize divalent manganese to quadrivalent manganese at many times the normal speed and reduces the induction period by a factor of ten or more. If platinum is present, the absence of any colour after boiling solutions for 5–10 minutes may be taken to be fairly conclusive proof that manganese is absent, a particularly useful assurance when the method is required to work at the limit of detection. To prevent the deposition of manganese dioxide on the platinum surface, conditions must be such that excessive quantities of 'non ionic' quadrivalent manganese are not present. Platinum should only be used, therefore, with sulphuric acid solutions more concentrated than 1 M or with nitric acid solutions between 3 M and 8 M. The increase in the velocity of oxidation after the induction period is not sufficient to merit the use of platinum throughout the oxidation and the metal may be removed directly the permanganate colour appears.

j. Provided that no specific reaction occurs with periodic acid or higher valency states of manganese, the presence of neutral salts is no disadvantage. The velocity of oxidation is increased by a factor of two or more owing to 'positive' neutral salt catalyses.

ACKNOWLEDGEMENT

Acknowledgement is made to the CHIEF SCIENTIST, MINISTRY OF SUPPLY, for permission to publish. The authors wish to express their thanks for the helpful advice and criticism obtained from several of their colleagues.

References p. 542.

SUMMARY

1. The rate at which permanganate is produced when divalent manganese is oxidized with potassium periodate has been followed absorptiometrically in sulphuric and nitric acid solutions. Under certain conditions the reaction is of the first order with first order autocatalysis.

2. An expression has been derived for the velocity constant, which is used to compare the speed of oxidation in solutions of various acidities at various temperatures. The velocity is a minimum with 1.5 M acid, but increases in either stronger or weaker acid solutions. An increase in velocity is accompanied by a decrease in the quantity of permanganate produced from a given quantity of divalent manganese.

3. It has been deduced that divalent manganese is only slowly oxidized by periodate unless a catalyst (such as the surface of metallic platinum) is present. The natural catalyst for the reaction is quadrivalent manganese, produced at one stage in the oxidation. A detailed account of the probable mechanism of the oxidation is suggested, having regard to the thermodynamical properties of the molecules involved.

4. Suitable conditions for an absorptiometric method are recommended. Metallic platinum is useful for reducing the very long induction period found when only traces of manganese are present.

RÉSUMÉ

1. Une méthode absorptiométrique a été utilisée pour déterminer la vitesse de formation du permanganate par oxydation de l'ion manganeux par le periodate de potassium en solution sulfurique ou nitrique. Dans certaines conditions particulières la réaction est du premier ordre de même que l'autocatalyse.

2. Une expression mathématique est donnée permettant de comparer les vitesses d'oxydation dans les solutions d'acidités et de températures variées. La vitesse est minimum pour un acide 1.5 molaire, mais elle augmente en solution plus ou moins acide. Au fur et à mesure que la vitesse augmente il y a diminution de la quantité de permanganate produite à partir d'une quantité donnée de manganèse bivalent.

3. On en déduit que l'oxydation de l'ion manganeux est très lente, sauf en présence d'un catalyseur (par exemple le platine). Le catalyseur naturel de la réaction est le manganèse tétravalent qui se produit pendant l'oxydation. Le mécanisme le plus probable de l'oxydation a été donné en détail, en tenant compte des propriétés thermodynamiques des molécules.

4. On indique les conditions nécessaires à une méthode absorptiométrique. Pour diminuer la période d'induction, très longue en présence de faibles concentrations d'ion manganeux, on peut employer le platine métallique.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Geschwindigkeit der Permanganatbildung aus zweiwertigem Mangan wurde absorptiometrisch in schwefelsaurer und in salpetersaurer Lösung bestimmt. Unter gewissen Bedingungen ist die Reaktion erster Ordnung, mit Autokatalyse erster Ordnung.

2. Für die Reaktionsgeschwindigkeit wurde ein Ausdruck abgeleitet, welcher zum Vergleich der Oxydationsgeschwindigkeit in Lösungen verschiedenen Säuregrades und bei verschiedenen Temperaturen verwendet wurde. Die Geschwindigkeit ist in 1.5 M Säure am kleinsten, nimmt aber in stärker und schwächer sauren Lösungen zu. Nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu, so nimmt die Ausbeute an Permanganat aus einer bestimmten Menge zweiwertigen Mangans ab.

3. Wir folgern daraus, dass zweiwertiges Mangan in Abwesenheit eines Katalysators (wie zum Beispiel die Oberfläche von metallischem Platin) nur langsam von Perjodat oxydiert wird. Der natürliche Katalysator dieser Reaktion ist das vierwertige Mangan, das während der Oxydation gebildet wird. Der wahrscheinliche Oxydationsmechanismus wird mit Rücksicht auf die thermodynamischen Eigenschaften der Moleküle ausführlich beschrieben.

4. Geeignete Bedingungen für eine Absorptionsmethode werden empfohlen. Um die lange Induktionsperiode abzukürzen, die bei geringen Mangankonzentrationen beobachtet wurde, kann metallisches Platin verwendet werden.

References p. 542.

REFERENCES

[1] M. B. Richards, *Analyst*, 55 (1930) 554.
[2] J. W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic Chemistry*, Vol XII, 1932.
[3] H. Bassett and I. Sanderson, *J. Chem. Soc.*, (1936) 207–211.
[4] Launer and Yost, *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934) 2571.
[5] M. J. A. Muller and E. Peytral, *Bull. soc. chim.*, [5] 2 (1935) 1457.
[6] M. J. Polissar, *J. Chem. Education*, 13 (1936) 40.
[7] J. M. G. Barredo and S. Senent, *Naturwissenschaften*, 31 (1943) 550.
[8] M. J. Polissar, *J. Phys. Chem.*, 39 (1935) 1057.
[9] F. C. Tompkins, *Trans. Faraday. Soc.*, 38 (1942) 128, 131.
[10] W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*, New York 1938 (Prentice Hall).
[11] F. R. Bichowsky and F. D. Rossini, *Thermochemistry of the Chemical Substances*, New York 1936 (Reinhold).
[12] H. Siemonsen, *Z. Elektrochem.*. 45 (1939) 637.
[13] C. H. Shoman, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 785.
[14] S. G. Heintze and P. J. C. Mann, *Nature*, 158 (1946) 791.
[15] M. J. Polissar, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 1372.

Received February 26th, 1949

A NOTE ON THE DISTILLATION OF PERMANGANIC ACID FROM SULPHURIC ACID SOLUTIONS

by

J. D. H. STRICKLAND AND G. SPICER
Chemical Inspectorate Ministry of Supply. Royal Arsenal, London (England)

The attention of the authors has been drawn to the fact that permanganic acid is present in the vapours from boiling sulphuric acid solutions of concentration exceeding about 7 M. In view of the losses of manganese that might be occasioned by prolonged boiling of such solutions this volatility of permanganic acid has been briefly investigated.

Table I shows the ratio of the molecular concentration of permanganic acid in the vapour evolved from boiling sulphuric acid solutions to the concentrations of manganese in the remaining solution.

Table II shows the ratio obtained in similar experiments with nitric acid.

It will be observed that in the case of sulphuric acid solutions the concentration of permanganic acid in the vapour reaches a maximum with 10 M solutions. The increase in volatilization with increase in acid concentration is almost certainly due to the elevation of temperature, which accounts for the fact that very little permanganate is lost even from concentrated nitric acid. In sulphuric acid solutions more concentrated than 10 M the sudden decrease in volatilization probably results from the rapid formation of permanganic anhydride.

TABLE I

SULPHURIC ACID SOLUTION

Molarity of Sulphuric Acid	Temperature of Solution °C	Molarity of Manganese in Solution $\times 10^4$	Molarity of Manganese in Distillate $\times 10^4$	$\frac{[\text{Mn}] \text{ in the Distillate}}{[\text{Mn}] \text{ in the Acid Solution}}$
5.4	117	7.2	0.06	0.008
6.0	120	8.0	0.17	0.021
6.5	124	8.7	0.56	0.064
7.2	130	9.3	1.45	0.16
8.0	142	10.2	3.5	0.35
8.9	151	10.6	8.5	0.80
10.2	166	10.7	11.6	1.08
11.9	190	11.4	1.4	0.12
14.1	223	13.4	0.6	0.045

TABLE II

NITRIC ACID SOLUTION

Molarity of Nitric Acid	Temperature of Solution °C	Molarity of Manganese in Solution × 10^4	Molarity of Manganese in Distillate × 10^4	[Mn] in the Distillate / [Mn] in the Acid Solution
10.9	121	0.75	Nil	0.00
13.1	122	0.85	0.012	0.014
15.0	124	1.1	0.03	0.027
16.0	125	2.0	0.12	0.060

ANALYTICAL APPLICATIONS

The possibility of employing the distillation of permanganic acid as an analytical procedure for the separation of manganese has been investigated. A solution containing manganese and potassium periodate in 10 M sulphuric acid was boiled vigorously in a distillation flask and the concentration maintained at 10 M by the gradual addition of water from a dropping funnel, the stem of which projected to the bottom of the flask. The permanganic acid in the distillate was determined absorptiometrically.

Trouble was encountered owing to the decomposition of permanganic acid vapour, with deposition of a film of manganese dioxide on the walls of the apparatus. The decomposition could be markedly reduced, however, by adding 40% v/v nitric acid instead of water. This ensured that the permanganic acid distilled in an acid atmosphere. Despite this precaution, deposition still occurred and thorough cleaning of the glass surfaces of the distillation unit was necessary before each distillation.

EXPERIMENTAL DETAILS

An all glass apparatus was employed, consisting of a 250 ml distillation flask connected to a water condenser. A tap funnel was inserted in the neck of the flask with its stem projecting to within 0.5 cm of the bottom. 50 ml of 10 M sulphuric acid containing about 2 mg of manganese and 2 g of potassium meta-periodate was heated to boiling and 200 ml* of 40 % v/v

---

* It may be shown that the efficiency of distillation by this method (provided that liquid is added to the flask at exactly the rate which it is distilled) is given by the expression:

$$w = W\left(1 - e^{\frac{-v.a.}{V}}\right)$$

Where:

w = weight of manganese distilled
W = Initial weight of manganese in the distillation flask
v = Volume of solution which is distilled
V = Constant volume of liquid in the flask
a = The ratio shown in the last column of Tables I and II.

Thus in 10 M sulphuric acid solutions a volume of at least four times V must be distilled before recovery is reasonably complete and it will be seen that the sulphuric acid concentration must be such that the value of 'a' is as great as possible.

nitric acid run in through the tap funnel so that the volume was maintained at 50 ml. The rate of distillation was about 5 ml per minute.

The distillate was diluted to 400 ml and any reduced manganese reoxidized by boiling with potassium periodate.

Solutions with known amounts of manganese added as a standard manganese sulphate solution have been distilled in this manner and the manganese content of two high chromium steels has been determined. (Periodate was added *after* the solution of the steel in 10 M acid). Recoveries are shown in Table III.

TABLE III

Source of Manganese	Amount of Sample Taken Micrograms	Amount of Manganese Found in Distillate Micrograms	Recover as Percentage of Added Manganese
Standard Manganese Sulphate solution	1100	1105	100.5
	2200	2190	99.5
	2200	2210	100.5
	2200	2170	98.5
	Gram		Manganese Found as Percentage
Austenitic Steel 22% Chromium 9% nickel (0.73% manganese)	0.1	730	0.73
	0.1	725	0.725
Free cutting stainless steel (Zirconium selenide type) (0.45% manganese)	0.25	1100	0.44

This method gives satisfactory recoveries but has the disadvantage of being lengthier than alternative procedures. A brief description has been given, however, as it is considered that the method may prove useful under conditions where strongly coloured solutions or turbidities are present or where a preliminary separation of the manganese as manganese dioxide is inconvenient (*e.g.*, for the determination of manganese in certain non-ferrous alloys such as tin or aluminium bronzes).

ACKNOWLEDGEMENT

Acknowledgement is made to the CHIEF SCIENTIST, MINISTRY OF SUPPLY, for permission to publish. The authors wish to express their thanks for the helpful advice and criticism obtained from several of their colleagues.

SUMMARY

1. If solutions which contain manganese, periodic acid and sulphuric acid are boiled, permanganic acid is found in the steam. The concentration of permanganate in the steam is negligibly small until the sulphuric acid concentration of the solution exceeds about 6 M. It is at a maximum when the sulphuric acid is 10 M and then rapidly decreases as the sulphuric acid concentration further increases.

2. The distillation of permanganic acid from nitric acid solutions is inappreciable even from the concentrated acid.

3. A brief account is given of the analytical application of the distillation from 10 M sulphuric acid.

RÉSUMÉ

1. Lorsqu'on porte à ébullition une solution renfermant du manganèse, de l'acide periodique et de l'acide sulfurique, on trouve de l'acide permanganique dans la vapeur produite. La concentration de l'acide permanganique dans la vapeur est peu importante lorsque la concentration de l'acide sulfurique dans la solution est inférieure à 6 M. On atteint un maximum lorsque l'acidité est 10 M, puis il y a diminution rapide au fur et à mesure que la concentration de l'acide sulfurique augmente.

2. Pour les solutions nitriques, la quantité d'acide permanganique qui distille est très faible même quand on emploie l'acide concentré.

3. On expose brièvement les possibilités d'application analytique de la distillation, au moyen de l'acide sulfurique 10 M.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Kocht man Lösungen von Mangan, Perjodat und Schwefelsäure, so findet man Permangansäure im Dampf. Die Permanganatkonzentration im Dampf ist gering, solange die Konzentration der Schwefelsäure in der Lösung 6 M nicht übersteigt. Sie ist maximal bei einer Schwefelsäurekonzentration von 10 M und nimmt dann rasch ab, wenn die Schwefelsäurekonzentration weiter zunimmt.

2. Aus salpetersaurer Lösung, auch aus konzentrierten Säuren, destillieren nur unbedeutende Mengen von Permangansäure.

3. Die Anwendung der Distillation aus 10 M Schwefelsäure in der analytischen Chemie wird kurz auseinandergesetzt.

Received February 26th, 1949

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE REDUCTION OF FERRIC SALTS WITH SULPHUROUS ACID

by

F. BURRIEL-MARTI AND F. LUCENA CONDE

Laboratories of Analytical Chemistry of the Faculty of Science and the High Council of Scientific Research, Madrid (Spain)

In view of the great interest attaching to the reduction of ferric salts by sulphurous acid in qualitative and quantitative analysis, a study of the optimum conditions for quantitative work has been carried out.

The reducing action of sulphurous acid on ferric salts is generally expressed as follows:

$$Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4,$$

but in reality the mechanism of the reduction is more complicated, since, according to various authors[1], there is first formed an easily observable red compound, the constitution of which is that of a salt of a ferric-sulphurous acid $Fe[(SO_3)_3Fe]$, which breaks up into

$$Fe[(SO_3)_3Fe] \rightarrow FeS_2O_6 + FeSO_3$$

and which by hydrolysis, on heating, produces

$$FeS_2O_6 + H_2O \rightarrow FeSO_4 + H_2SO_3.$$

In spite of its importance in analytical chemistry, this reducing action has not been sufficiently studied. The analytical recipes generally indicate *that this reaction works best in a neutral medium*[2] and that it is incomplete in a sulphuric or hydrochloric medium, although some chemists consider a slightly acid medium to be the best[3]. It is usually pointed out that the amount of iron present must not be too great. However, no author seems to explain sufficiently the importance of the disturbing effect produced by acids or by the concentration of iron on this reduction, nor is the importance of the temperature factor considered. In the present paper the influence of all these factors is studied, together with the action of a new catalyst that extends the range of conditions under which this reduction may be carried out for the purpose of quantitative analysis.

REDUCTION IN SULPHURIC ACID MEDIUM

Influence of acidity. To study the influence of this factor we employed the following technique: in an Erlenmeyer flask we put an adequate quantity of a standard solution of ferric-sulphate, previously analysed gravimetrically. We then acidified by adding a certain quantity of a solution of 5 N sulphuric acid, and diluted to 100 ml. The Erlenmeyer flask was provided with an inlet and outlet pipe for the gases. In the outlet pipe there was a reflux condenser, to prevent concentration of the solution during the boiling process. First, the boiling solution was saturated with sulphur dioxide (except when a neutral solution was used, in which case the saturation was carried out at normal temperature to avoid precipitation consequent on boiling) and after the corresponding time for each experiment, the excess SO_2 was driven off with a current of carbon dioxide, until the outlet-gases no longer decolorized a dilute acidified solution of potassium permanganate. After cooling, the solution was titrated with 0.1011 N $KMnO_4$. In all cases a solution containing 0.0594 g of iron in the form of ferric sulphate was employed.

By expressing the percentage of reduced iron as a function of the factors of time and acidity, we obtained the following values:

TABLE I

Time (minutes)	Sulphuric acidity					
	0.1 N	0.2 N	0.4 N	0.6 N	0.8 N	1.0 N
15	100	92.7	86.6	81.1	73.1	66.3
30		95.2	89.8	84.8	77.2	73.0
45		100.0	94.1	88.2	81.8	76.2
60			97.0	92.0	84.7	80.6
75			100.0	94.7	88.0	83.4
90				97.5	91.9	88.0
105				100.0	94.7	91.9
120					97.9	94.2
135					100.0	97.8
150						100.0

The principal conclusions to be drawn from this table are that an approximately neutral medium will give the best results for a quantitative reduction, because a rise in acidity increases the time required to perform the reduction, which on the whole may be quantitative within the limits of acidity considered.

Optimum temperature conditions. In our previous experiments we treated the previously boiled solution with sulphur dioxide. Nevertheless more satisfactory results can be obtained if, following the generally recommended technique, the solution is saturated at normal temperature and is heated up to the boiling state during passage of the gas. This is shown by the results given in the following table, in which the percentage of the reduced Fe^{+3} is given as a function of acidity and the conditions of temperature to which the ferric solution was subjected.

TABLE II

Conditions of temperature	N Sulphuric acidity					
	0.5	0.75	1.0	1.25	1.5	1.75
Current of SO_2 through boiling solution	83.5%	71.5%	50.0%	41.5%	31.5%	26.5%
Current of SO_2 cold and subsequent boiling	87.0%	76.5%	66.5%	62.0%	50.5%	40.0%

The above results were obtained by following the same technique as was employed for studing the influence of acidity, using a volume of 100 ml with 0.0722 g of iron, as ferric sulphate and passing a current of sulphur dioxide for 15 minutes.

The great advantage of the second method is obvious, but this advantage decreases as the acidity approaches zero. WARDLAW AND CLEWS[4] found similar results, though they gave them no special application in the study of the oxidation of ferrous chloride treated with sulphurous acid, a fact which they attributed to the greater solubility of the acid when cold. Later we shall return to this fact, accounting for it from another point of view.

Mass action of iron (II). By the law of mass action it is plain that a greater concentration of iron (II) will make the process of its reduction more difficult. In order to study this action, we worked with a constant quantity of ferric salt to which we added varying quantities of ferrous iron, both being in the form of sulphates. Following generally the technique applied in the study of the acidity, we worked in all cases with a solution containing 0.0722 g of iron in the form of a ferric sulphate, diluted to 100 ml and after having added to the solution a certain quantity of ferrous sulphate, we treated it with sulphur dioxide for 30 minutes; this treatment was applied to the boiling solution with the object of maintaining the conditions as identical as possible in all the experiments. Acidity 1 N of H_2SO_4. The results are given in Table III:

TABLE III

Fe^{+2} initial g	Fe^{+2} final g	Fe^{+3} reduced g	Fe^{+3} reduced %
0.0440	0.0693	0.0253	35.0
0.0880	0.1075	0.0195	27.0
0.1319	0.1478	0.0159	22.0
0.1759	0.1846	0.0087	12.0
0.2199	0.2249	0.0050	7.0
0.2639	0.2678	0.0040	5.5
0.3079	0.3096	0.0017	2.5

References p. 556.

It can be seen that as the iron (II) concentration rises the percentage of the reduced iron diminishes greatly under these conditions.

Catalysis of the reaction. From the above studies we can see the influence that each of the factors, acidity, temperature, and concentration, exerts on the reduction of ferric salts with sulphurous acid. It is evident that, except for a neutral medium and optimum temperature conditions, the reduction can only be carried out by prolonging considerably the time taken by the process and that the reduction depends on the acidity and the concentration. In view of this we determined to find for this reduction a positive catalyst which might be of practical use for analysis.

When we studied the influence of potassium thiocyanate as indicator for this reduction, we had observed that, although we used an acid medium, the red colour of the ferric thiocyanate complex disappeared in a very short time. The titration of the thiocyanate present at the end of the operation showed that none of it had been destroyed; thus it is evident that the ferric salt had been reduced quantitatively, a fact which can only be explained by the catalysing action of the thiocyanate. In order to prove this catalysis, and perhaps to utilize it, we had to titrate the solution, which contained ferrous ions in the presence of SCN^- ions added as catalysts, and we then had to determine whether the decolorization observed signified a total reduction of the ferric salt. We carried out this titration according to the method described[5].

The experiments were carried out under the following conditions: volume of the solution: 100 ml; iron in the form of ferric sulphate: 0.0722 g; temperature: the solution is saturated at normal temperature with sulphur dioxide and immediately heated to boiling temperature; time: 10 minutes, sufficient to boil the solution, at which moment the sulphur dioxide stream was replaced by carbon anhydride; catalyst: 5 ml of 0.1 N KSCN were added in all the experiments.

Titration: The sulphur dioxide having been eliminated, we let the solution cool and then added some ml of ferric sulphate solution, which produced a red coloration. With a burette we added dropwise 0.1 N mercurous nitrate into this solution until it was decolorized. According to the reaction

$$2\,KSCN + Hg(NO_3)_2 \rightarrow Hg(SCN)_2 + 2\,KNO_3$$

the thiocyanate is titrated, if only approximately, and simultaneously concealed[5]. As we had previously titrated 5 ml of the 0.1 N solution of potassium thiocyanate by the same method, we can easily deduce with sufficient exactitude the quantity of thiocyanate that had been destroyed by the sulphur dioxide during the reduction. After the titration we added the same volume of the mercuric salt solution: then we added the Zimmermann Reinhard reagent and titrated with $KMnO_4$ 0.1 N, f = 1.0112, using as indicator 3 drops of 1% diphenylamine.

The results we obtained are given in Table IV.

TABLE IV

Sulphuric acidity N	Fe^{+2} present g	Fe^{+3} reduced %	KSCN destroyed %	Observations
0.75	0.0721	99.9	nil	Total decolorization
1.00	0.0723	100.0	,,	*id.*
1.25	0.0722	100.0	,,	*id.*
1.50	0.0721	99.9	,,	The solution remains slightly yellow
2.0	0.0721	99.9	37	Colour: reddish yellow
2.5	0.0693	96.0	44	*id.*
3.0	—	—	69	No exact final point of titration can be obtained. Colour: reddish

From the above table the catalysing nature of the thiocyanate ion is evident, as long as none of it is destroyed and excluding the case of excess acidity; in these cases the catalysing action is less noticeable. To prove the importance of this catalysis it is sufficient to compare the former results with those of Tables II, IV and V as shown in the attached figure.

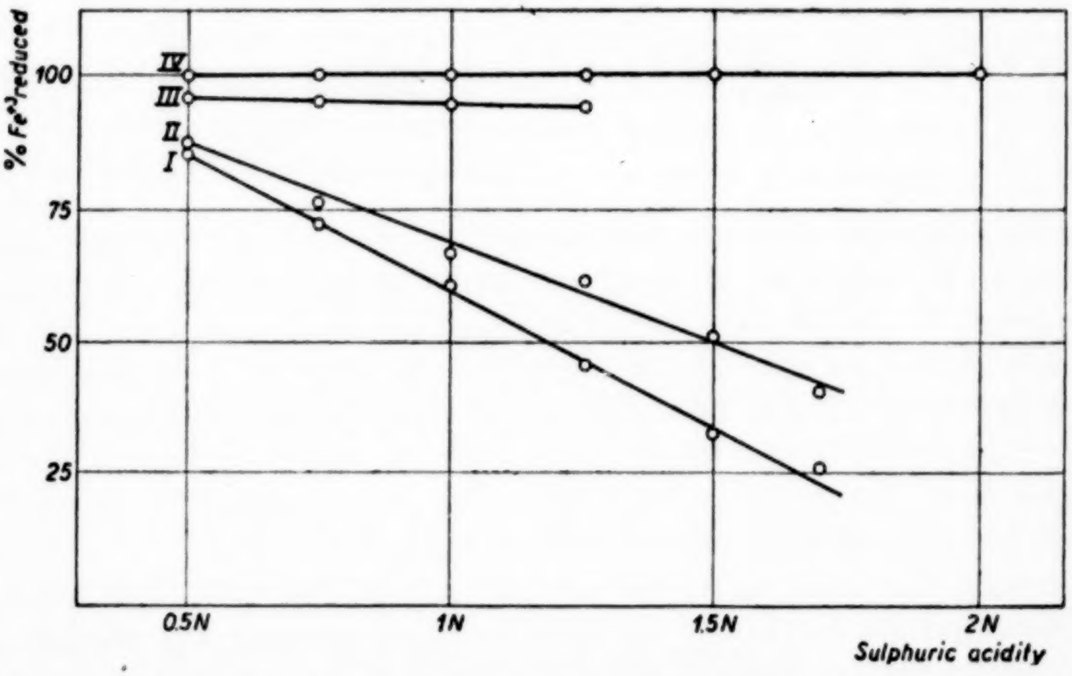


Fig. 1. I. Current of SO_2 through the boiling solution (Table II); II. *Id.* through cold solution and subsequent boiling (*id.*); III. *Id.* through the boiling solution, added 5 ml KSCN 0.1 N (Table V); IV. *Id.* through the cold solution, added 5 ml KSCN 0.1 N, and subsequent boiling (Tables IV and V).

Optimum conditions for this catalysis. Under the same conditions as those of the previous table we obtained the following results:

References p. 556.

TABLE V

% OF Fe^{+3}, REDUCED, AS A FUNCTION OF THE CONDITIONS OF TEMPERATURE

Conditions of temperature	Sulphuric acidity			
	0.5 N	0.75 N	1.0 N	1.25 N
With current of SO_2 through the boiling solution	96.0%	95.6%	95.0%	94.2%
id., through cold solution with subsequent boiling	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%

The results presented in this table show that, as in the case of reduction without thiocyanate, the second method is more convenient.

To study the influence of the concentration of thiocyanate we adopted the same conditions as shown in Table II, except:

Temperature: the SO_2 was passed through the boiling solution with the object of increasing the differences between the percentage reduced in each case.

Acidity: 0.5 N sulphuric acid in all cases.

TABLE VI

	% of Fe^{+3} reduced according concentration in KSCN				
0.1 N ml KSCN	2 ml	3 ml	5 ml	7 ml	10 ml
Fe^{+3} red. %	94.4	95.1	96.0	97.6	97.8

It can be seen that the concentration of thiocyanate is of very little importance in the catalytic reduction, although generally its mass action is favourable.

Suggestions to explain the catalytic action of the thiocyanate ions. The fact that the thiocyanate ions catalyse the reduction of ferric salts by sulphurous acid seems quite paradoxical at first sight, since when the thiocyanate ions unite with the ferric ions, they form a fairly stable complex, which on dissociating produces few ferric ions; this might be expected to hinder the reduction, as occurs in the presence of other reducing agents, such as $SnCl_2$, $TiCl_3$, etc.

To explain this catalysis we have certain known facts; we must exclude those complexes that are formed by the addition of thiocyanate and sulphur dioxide[6], on account of the conditions they require for their formation. The decomposition reaction of ferric thiocyanate, according to

$$8Fe(SCN)_3 + 6H_2O \rightarrow 8Fe(SCN)_2 + 7HSCN + CO_2 + H_2SO_4 + NH_3$$

is in this case of no help, not only because the thiocyanate is not destroyed, but also because the characteristics of and the necessary conditions for the reaction[7] are completely the reverse of those of the catalysis in question.

References p. 556.

The only way to explain this catalysis is to take into consideration the intermediate products of the reduction referred to in the introduction. If we carry out the reduction in an acid medium, it would seem that such intermediate products are not formed, since the red colour of the complex $Fe[(SO_3)_3Fe]$ is not observed, which may be one of the causes of the retardation, produced by the hydrogen ions in this reduction. Apart from the greater solubility of the sulphur dioxide at room temperature, we can similarly explain the influence of the studied temperature conditions, since a slightly acid solution of ferric salt produces a red intermediate complex on treatment with sulphur dioxide at normal temperature. This does not occur if a heat treatment is applied. In the presence of thiocyanate, in a neutral or acid medium, the following occurs: on adding the thiocyanate the $Fe(SCN)_3$ is formed, whose red colour, at room temperature, does not disappear on treatment with sulphur dioxide, which means that there is no reaction; on the other hand, it does not seem probable, that the sulphur dioxide reacts directly with ferric ions, not only because they are in low concentration, but also because this decolorization is suddenly produced on heating (approx. 40° C), in a way similar to that occurring in the absence of thiocyanate in the neutral medium. In view of this fact, one might assume a partial replacement of the $SO_3^=$ ions by SCN^- ions in intermediate complexes, with the formation of a complex more resistant to acidity and temperature.

However, we think that a more thorough study of this question will be needed before the nature of this catalytic action can be explained.

Utilization of this catalysis. Bearing in mind the former conclusions we will now describe the technique we have applied for the rapid quantitative reduction of the solution of ferric sulphate in sulphuric acid medium less than 2 N, using sulphur dioxide.

The solution to be reduced, and whose acidity must be less than 2 N of the sulphuric acid, is treated with 10 ml of 0.1 N KSCN, which produces the characteristic red coloration of $Fe(SCN)_3$ a current of sulphur dioxide is then passed through it at room temperature, until it is saturated, (50 ml of a saturated solution of this acid may be added) and then it is slowly heated to boiling. At this moment the solution will show no colour or will be slightly yellow only. The reduction is complete.

If the reduction is carried out with the object of titrating the iron, a current of carbon dioxide is passed until the escaping gases are free from SO_2 (test with permanganate); concentration of the solution must be avoided as this would decompose the thiocyanate, giving rise to undesirable products. After cooling, 10 ml of a mercuric nitrate or mercuric sulphate solution 0.1 M are added and the ferrous iron is determined with dichromate or permanganate, an indicator being employed according to the method we have described[5].

For the purpose of checking we titrated various solutions containing ferric sulphate and obtained the following results:

TABLE VII

Fe^{+3} employed g	Sulphuric acidity N	Oxidizing 0.1 N, corrected, ml	Fe^{+3} present g	Difference g	Difference %
0.0722	1.0	12.95	0.0723	+0.0001	+0.13
0.0722	1.5	12.90	0.0720	−0.0002	−0.28
0.1083	1.7	19.35	0.1079	−0.0004	−0.27
0.1445	0.7	25.85	0.1444	−0.0001	−0.06
0.1445	1.5	25.90	0.1446	+0.0001	+0.06
0.1806	1.2	32.40	0.1809	+0.0003	+0.16
0.2167	1.5	38.80	0.2167		

The oxidizing agent for the experiments no. 1, 3, 5 and 7 was $K_2Cr_2O_7$ and for the others $KMnO_4$.

It will be seen that the results are satisfactory. However, the previous method has the disadvantage of *being impractible in the presence of chlorides*, as mentioned in a previous paper[5]. We therefore made further investigations of the determination of ferrous salts in the presence of thiocyanate, and we believe that a brief account of these investigations may be of interest.

The titration of Fe^{+2} salts in the presence of SCN^- ions. The previous method was based on the concealing of the thiocyanate as $HgSCN^+$ and titrating with dichromate using *diphenylamine* as indicator. We have carried out new tests in which the diphenylamine was replaced by *barium diphenylamine sulphonate**. With this indicator we obtained the following advantages: on masking the thiocyanate an *excess of mercury salt can be added*, which facilitates the masking, especially when the amount of thiocyanate present is unknown. However, the principal advantage of this indicator is that determinations can be made in the presence of chlorides. For this purpose, we added the excess of mercuric nitrate or sulphate needed to form the $HgCl_2$ and $HgSCN^+$, *i.e.*, a quantity equal to or greater than the equivalent of chloride plus the equivalent of thiocyanate. Following the same procedure as that adopted with diphenylamine, iron may be determined in the presence of 0.04 N concentrations of KSCN and 0.48 N of chloride without precipitation. These quantities are much higher than those met in the determination studied.

Experiments in a hydrochloric medium. Working in this fashion, we have been able to make some observations on the reduction of iron in presence of thiocyanate in a hydrochloric medium, which suggest the phenomena occurring in this medium are similar to those observed in a sulphuric medium as regards the influence of acidity, temperature, and the catalytic action of the sulphocyanic ions.

---

* We wish to express our gratitude to Prof. CHARLOT for his kindness in providing us with this product.

APPLICATIONS OF THIS CATALYSIS

We think this catalysis could be of use in all those processes where the reduction of ferric salts is most conveniently carried out in an acid medium, as for example in the presence of other cations that may hydrolyse in a neutral medium (*e.g.*, titanium). A typical example is the analysis of rocks or soils containing titanium. With these, reduction of iron in a neutral medium cannot be carried out as the titanium would hydrolyse, producing a troublesome precipitate, capable of adsorbing SO_2 and thus causing considerable errors in the titration. According to some of our experiments, carried out with an acidity from 1.0 to 1.5 N of sulphuric acid, the normal quantity of titanium is not precipitated in this analysis, even when boiled an adequate time. Under these acidity conditions the reduction is extremely slow, giving the titanium time to precipitate. On the other hand, reduction is rapid and no titanium is precipitated if in the presence of thiocyanate. The following table titrations show the satisfactory results we obtained with our technique in the presence of 5 ml of 0.1 N KSCN, SO_2 being passed through the cold solution, which was heated afterwards.

TABLE VIII

Fe_2O_3 used g	TiO_2 used g	Acidity (H_2SO_4) N	$K_2Cr_2O_7$ 0.05 N ml	Fe_2O_3 present g	Difference g	Difference %
0.0161	0.0099	1.5	4.05	0.0162	+0.0001	+0.62
0.0402	0.0099	1.2	10.06	0.0401	—0.0001	—0.25
0.0402	0.0164	1.5	10.07	0.0402	—	
0.0805	0.0329	1.5	20.23	0.0807	+0.0002	+0.25

As we did not want the sulphur dioxide to reduce the titanium, the results obtained are very satisfactory. We analysed several rocks, obtaining results as accurate as those obtained by gravimetric methods[8].

CONCLUSIONS

We carried out the reduction of ferric sulphate with sulphurous acid, studying the influence of sulphuric acidity, concentration and temperature and arrived at the conclusion that, for quantitative reduction, it is necessary to work in a neutral medium, as the presence of sulphuric acid is prejudicial, especially if the iron is highly concentrated. It is shown that the reduction is greatly facilitated if the solution is saturated with sulphur dioxide at normal temperature and is heated afterwards, instead of treating the boiling solution with sulphur dioxide.

The reduction is strongly catalysed by the thiocyanate ions present, which permit a rapid quantitative analysis in fairly acid media. The analytical application is studied and some suggestions made to explain the catalysis.

References p. 556.

SUMMARY

A study of the quantitative reduction of ferric salts by sulphurous acid was carried out. Experiments were made to determine the optimum conditions of temperature, concentration, and acidity; working in a neutral medium with the lowest possible iron concentration is recommended, saturation being effected at room temperature and the heating with sulphur dioxide taking place immediately afterwards.

It was found that thiocyanate ions strongly catalyse the reaction; the conditions for the analytical utilization of this catalysis were studied.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié la réduction quantitative des sels ferriques par l'acide sulfureux. Ils ont déterminé les meilleures conditions de température, de concentration et d'acidité; on travaille en milieu neutre, avec la plus petite concentration possible de fer. La saturation a été effectuée à la température ordinaire et le chauffage avec l'anhydride sulfureux se fait immédiatement après.

On a trouvé que les ions thiocyaniques catalysent fortement la réaction. Les conditions d'utilisation de cette catalyse ont été étudiées.

ZUSAMMENFASSUNG

Die quantitative Reduktion der Eisen (III)-Salze durch schweflige Säure wurde untersucht und die besten Arbeitsbedingungen für Temperatur, Konzentration und Säuregrad bestimmt. Man arbeitet in neutralem Milieu, die Eisenkonzentration soll so klein wie möglich sein und die Sättigung mit Schwefeldioxyod bei Zimmertemperatur erfolgen, wonach erwärmt wird.

Wir fanden, dass Thiocyanationen diese Reaktion stark katalysieren und untersuchten die Bedingungen zur analytischen Anwendung dieser Katalyse.

REFERENCES

[1] J. Meyer, *Ber.*, 53 (1920) 77.
J. Pinnow, *Z. Electrochem.*, 29 (1923) 547.
[2] G. Jander and K. F. Jahr, *Análisis volumétrico*, Barcelona 1944, p. 56.
F. P. Treadwell and W. D. Treadwell, *Tratado de Química Analítica*, II, Barcelona 1943, p. 530.
W. W. Scott, *Standard Methods of Chemical Analysis*, New York 1941, I, p. 471.
[3] F. P. Treadwell and W. D. Treadwell, *Tratado de Química Analítica*, II, Barcelona 1943, p. 85.
G. E. F. Lundell, J. I. Hoffman, and H. A. Bright, *Chemical Analysis of Iron and Steel*, New York 1946, p. 148.
[4] W. Wardlaw and F. H. Clews, *J. Chem. Soc.*, 118 (1920) 1093.
W. Wardlaw, Carter, and F. H. Clews, *J. Chem. Soc.*, 117 (1921) 1241.
[5] F. Burriel and F. Lucena, *Anales soc. españ. fis. y quim.* (B), 44 (1948) 95; *id.*, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 260.
[6] F. Ephrain and I. Kornblum, *Ber.*, 49 (1916) 2007.
H. W. Foote and J. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932) 3902.
[7] J. C. Philip and A. Bramley, *J. Chem. Soc.*, 103 (1913) 795.
[8] F. Lucena, *Tesis Doctoral*, Madrid 1948.

Received February 8th, 1949

REACTION OF THIOCYANATES WITH IRONCYANOGEN COMPOUNDS OF SILVER

by

MORITZ KOHN

*Chemical Laboratory of the Technical University in Vienna (Austria)**

The reaction between the halides of silver and the thiocyanate ion has been investigated thoroughly[1]. However, the literature does not contain any statement concerning the reaction of thiocyanates on the iron cyanogen compounds of silver. It was found, that silver ferrocyanide is converted into silver thiocyanate and ammonium ferrocyanide by addition of ammonium thiocyanate:

$$Ag_4[Fe(CN)_6] + 4NH_4CNS = 4AgCNS + (NH_4)_4[Fe(CN)_6]$$

I. 5 ml 0.1 molar potassium ferrocyanide are precipitated with 20 ml 0.1 molar silver nitrate, and then 25 ml 0.1 molar NH_4CNS are added. The silver ferrocyanide is converted, completely into silver thiocyanate. The turbid mixture is filtered, the precipitation washed with a solution containing 25 ml 0.02 molar NH_4CNS and 1 g Na_2SO_4 and afterwards with 3% Na_2SO_4, until the filtrate does not contain thiocyanate ions. If the precipitate is now treated with HCl (1:1) and $FeCl_3$ only the red colour of iron thiocyanate appears, but no Prussian blue is formed. However, the collected filtrates give an intense Prussian blue reaction with $FeCl_3$.

II. Silver ferrocyanide is also converted completely into silver thiocyanate, if the reaction is carried out in the same manner as in I, but instead of 25 ml 0.1 molar NH_4CNS a mixture of 25 ml 0.1 molar NH_4CNS and 2 ml 10% H_2SO_4 is added, and then 1 g Na_2SO_4 in order to effect the agglomeration of the AgCNS. The precipitate can be washed with 3% Na_2SO_4.

Higher concentrations of thiocyanates dissolve $Ag_4[Fe(CN)_6]$: 5 ml 0.1 molar $K_4[Fe(CN)_6]$ are precipitated with 20 ml 0.1 molar $AgNO_3$. The addition of 3.5 g KCNS or 3 g NH_4CNS is sufficient to dissolve the $Ag_4[Fe(CN)_6]$.

Silver ferricyanide is also converted into silver thiocyanate by treatment with thiocyanates: I. 5 ml molar $K_3[Fe(CN)_6]$ and 15 ml 0.1 molar $AgNO_3$ are mixed.

---

* Present address: 536 West 113 Street, New York 25, N.Y. (U.S.A.).

[1] J. VOLHARD, *Ann.*, 190 (1878) 24; L. PISSARSHEWSKI AND P. LITWINOW, *Chem. Centr.*, II (1910) 1851.

By the addition of 20 ml 0.1 molar NH_4CNS the orange red precipitate of $Ag_3[Fe(CN)_6]$ is transformed into pure white AgCNS.

III. 5 ml 0.1 molar $K_3[Fe(CN)_6]$ are precipitated with 15 ml 0.1 molar $AgNO_3$. The silver ferricyanide is converted to white AgCNS by addition of a mixture of 20 ml 0.1 molar NH_4CNS and 2 ml 20% H_2SO_4. 1 g Na_2SO_4 is added with stirring whereupon pure white AgCNS can be filtered by suction.

NH_4CNS as well as KCNS in higher concentrations dissolve $Ag_3[Fe(CN)_6]$. 5 ml 0.1 molar $K_3[Fe(CN)_6]$ are precipitated with 15 ml 0.1 molar $AgNO_3$. The addition of 2 g NH_4CNS or 2 g KCNS is sufficient to produce clear solutions.

SUMMARY

Silver ferrocyanide as well as silver ferricyanide are converted into silver thiocyanate by treating with thiocyanate ions, while ferrocyanide ions or ferricyanide ions are formed at the same time. Silver ferrocyanide as well as silver ferricyanide are dissolved by solutions of thiocyanates of higher concentrations.

RÉSUMÉ

Le ferrocyanure d'argent, de même que le ferricyanure d'argent, par traitement par des ions thiocyaniques, sont transformés en thiocyanate d'argent, tandis que les ions ferro- et ferricyanhydriques se forment simultanément. Le ferrocyanure d'argent, de même que le ferricyanure d'argent, sont solubles dans les solutions très concentrées de thiocyanates.

ZUSAMMENFASSUNG

Silberferrocyanid sowie Silberferricyanid werden durch Thiocyanationen in Silberthiocyanid umgewandelt, indem gleichzeitig Ferrocyan-, beziehungsweise Ferricyanionen gebildet werden. In höheren Konzentrationen von Thiocyanaten sind die genannten Eisencyanverbindungen des Silbers völlig löslich.

Received February 23rd, 1949

SOLUBILITY OF FERROCYANIDES AND FERRICYANIDES IN SODIUM PYROPHOSPHATE

by

MORITZ KOHN

*Chemical Laboratory of the Technical University of Vienna (Austria)**

Among the inorganic salts which are capable of dissolving Prussian blue, the literature only mentions the carbonate of ammonium[1] and the alkali fluorides[2]. However, it has been noted, that Prussian blue reacts with sodium pyrophosphate at room temperature forming clear solutions, containing sodium ferro-cyanide and sodium ferric pyrophosphate:

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 4Na_4P_2O_7 = 3Na_4[Fe(CN)_6] + 4NaFeP_2O_7$$

For the following experiments a cold saturated solution of sodium pyrophosphate was used.

I. 4 ml 0.1 molar $FeCl_3$ and 3 ml 0.1 molar $K_4[Fe(CN)_6] + 3H_2O$ are mixed. The addition of 25 ml $Na_4P_2O_7$ produces disappearance of the blue colour and formation of a clear solution.

For the following experiments 2 ml of the 0.1 molar solutions of the salts of the bivalent metals [$CuSO_4 + 5H_2O$, $CdCl_2 + 2H_2O$, $NiCl_2 + 6H_2O$, $ZnSO_4 + 7H_2O$, $MnCl_2 + 4H_2O$, $CoCl_2 + 6H_2O$] were precipitated with 1 ml 0.1 molar $K_4[Fe(CN)_6] + 3H_2O$.

In the case of bivalent metals, for instance, copper ferrocyanide, the reaction is as follows:

$$Cu_2[Fe(CN)_6] + 2Na_4P_2O_7 = Na_4[Fe(CN)_6] + Na_4Cu_2(P_2O_7)_2$$

II. $Cu_2[Fe(CN)_6]$: 16 ml $Na_4P_2O_7$ are sufficient to produce a blue clear solution.
III. $Cd_2[Fe(CN)_6]$: 40 ml $Na_4P_2O_7$ produced a clear solution.
IV. $Zn_2[Fe(CN)_6]$: 10 ml $Na_4P_2O_7$ formed a clear solution.
V. $Ni_2[Fe(CN)_6]$: 40 ml $Na_4P_2O_7$ formed a clear solution on heating gently.
VI. $Co_2[Fe(CN)_6]$: 25 ml $Na_4P_2O_7$ produced a clear solution.
VII. $Mn_2[Fe(CN)_6]$: 10 ml $Na_4P_2O_7$ produced a clear solution.

---

* Present address: 536 West 113 Street, New York 25, N.Y. (U.S.A.).

[1] O. HAUSER, *Ber.*, 38 (1905) 2707.

[2] GMELINS *Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Auflage, *Eisen*, Teil B (System-Nummer 59) S. 688.

VIII. 4 ml 0.05 molar Uranyl acetate were precipitated with 1 ml 0.1 molar. $K_4[Fe(CN)_6]$: after addition of 10 ml $Na_4P_2O_7$ the brown colour of $(UO_2)_2[Fe(CN)_6]$ dissappears completely and a clear solution is formed.

As the ferricyanides are more easily soluble than the corresponding ferrocyanides, it could be expected, that also the ferricyanides of Cu, Cd, Zn, Ni, Co will be dissolved by addition of $Na_4P_2O_7$. Of course sodium ferricyanide and at the same time the sodium double pyrophosphates of the metals concerned are formed. For instance, in the case of copper ferricyanide:

$$Cu_3[Fe(CN)_6]_2 + 3Na_4P_2O_7 = 2Na_3[Fe(CN)_6] + 3CuNa_2P_2O_7$$

For the following experiments always 3 ml of the 0.1 molar Cu, Cd, Zn, Ni, Co solutions were precipitated with 2 ml 0.1 molar $K_3[Fe(CN)_6]$.

I. $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$: 3 ml $Na_4P_2O_7$ are sufficient to form a clear solution.

II. $Cd_3[Fe(CN)_6]_2$: after addition of 20 ml $Na_4P_2O_7$ a clear solution is formed.

III. $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$: 5 ml $Na_4P_2O_7$ are sufficient to form a clear solution.

IV. $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$: The addition of 10 ml $Na_4P_2O_7$ produces a clear solution.

V. $Co_3[Fe(CN)_6]_2$: Adding 16 ml of $Na_4P_2O_7$ and heating gently, produce a clear solution.

SUMMARY

1. Prussian blue and the ferrocyanides of Cu, Cd, Zn, Ni, Co, Mn, UO_2 are dissolved by sodium pyrophosphate. $Na_4[Fe(CN)_6]$ and the water soluble double sodium pyrophosphates of the afore mentioned metals are formed.

2. The ferricyanides of Cu, Cd, Zn, Ni, Co, react with sodium pyrophosphate forming $Na_3[Fe(CN)_6]$ and the water soluble sodium double pyrophosphates of the aforementioned metals.

RÉSUMÉ

1. Le bleu de Prusse et les ferrocyanures de Cu, Cd, Zn, Ni, Co, Mn, et UO_2 sont solubles dans les solutions de pyrophosphate de sodium. Il se forme le ferrocyanure de sodium et les pyrophosphates solubles doubles de sodium et des cations correspondants.

2. Les ferricyanures de Cu, Cd, Zn, Ni et Co réagissent avec le pyrophosphate de sodium, en donnant le ferricyanure de sodium et les pyrophosphates solubles doubles de sodium et des cations mentionnés.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Berliner Blau und die Ferrocyanide von Cu, Cd, Zn, Ni, Co, Mn, UO_2 werden durch Natriumpyrophosphat gelöst. Dabei wird $Na_4[Fe(CN)_6]$ und die wasserlöslichen Natriumdoppelpyrophosphate der genannten Metalle gebildet.

2. Die Ferricyanide des Cu, Cd, Zn, Ni, Co, werden durch $Na_4P_2O_7$ unter Bildung van $Na_3[Fe(CN)_6]$ und der wasserlöslichen Natrium Doppelpyrophosphate der erwähnten Metalle umgesetzt.

Received February 23rd, 1949

ANALYTIC ASPECTS OF THE CHEMICAL BEHAVIOUR OF 8-HYDROXYQUINOLINE (OXINE)

by

F. FEIGL AND G. B. HEISIG*
Lab. Prod. Mineral, Ministerio da Agricultura, Rio de Janeiro (Brazil)

From the standpoint of analytical chemistry as well as from coordination chemistry oxine and its derivatives and their salts are of great importance. The formation of salts of these amphiprotic organic compounds is the basis of many quantitative and qualitative analytical procedures.

Oxine forms addition compounds by means of the nitrogen in its molecule. These addition compounds may be ammonium salts of acids, diammines of some metal salts and adsorption compounds. Recently many diammine and adsorption compounds with palladium(II)cyanide were prepared, among them compounds of oxine[1]. Oxine also forms inner complex salts with a large number of metals. By the introduction of acid groups into the molecule of oxine the ability to form inner complex rings remains, but salts with inner complex anions are then formed[2].

The fluorescence in ultraviolet light of many of the compounds of oxine and its derivatives and their solutions in organic solvents add interest to the chemistry of these compounds. The fluorescence may be connected with the coordination of resonating forms of oxine and its derivatives.

The following investigations were undertaken to extend our knowledge of the chemistry of oxine.

I. DIFFERENTIATION BETWEEN FILTER PAPERS

By the interaction of oxine and many metal ions fluorescent oxinates are formed. Therefore it is to be expected that insoluble metal compounds may react with oxine, provided the solubility product of the oxinate is less than that of the insoluble salt, or if the concentration of oxine is sufficiently high. From this standpoint it was thought that the small amount of metallic inorganic matter which is present in the ash of filter paper would react with oxine to give oxinates of the respective metals, some of which are fluorescent. Indeed it was found that the ash of different kinds of paper reacts immediately with a chloroform solution of oxine or dibrom-oxine. A water solution of 5-sulpho-oxine or 5-sulpho-7-iodo-oxine can also be used.

---

* On sabbatical leave from the University of Minnesota, Minneapolis, Minn.

References p. 566.

It was thought possible to spot the paper with a solution of oxine, since the inorganic matter is mechanically distributed through the paper or combined with cellulose in the form of water insoluble products, which can combine with oxine to form fluorescent compounds. The formation of these compounds is facilitated by the large specific surface of the solid reactants. This permits the detection of exceedingly small amounts of inorganic compounds which form fluorescent oxinates. We found that by spotting different kinds of paper with a dilute chloroform solution of oxine, a fluorescent spot remained after the evaporation of the solvent. Instead of a solution of oxine or its halogen compound in chloroform or other organic solvent a water solution of 5-sulpho-oxine or 5-sulpho-7-iodo-oxine can be used. The results obtained with different kinds or papers are shown in Table I. From the data it can be seen that the tests are sensitive. Without destroying the paper, spot testing is therefore a simple, rapid and sensitive method of detecting the presence of inorganic material which forms fluorescent oxinates. The inorganic matter in the paper which forms fluorescent compounds with oxine may be calcium, magnesium, aluminium, etc. The direct differentiation

TABLE I

FLUORESCENCE TEST

Paper	Ash (from 15 cm^2 paper)	Original paper
Filter:		
Qual. 605[*]	+	—
,, 613[*]	+	+
,, 615[*]	+	+
Quant. 589 Blue[**]	no ash	—
,, 589 Red[**]	,,	—
,, 589 White[**]	,,	—
,, 589 Black[**]	,,	—
,, 589^{3}[***]	,,	—
CrS 200 Note	not ignited	—
News Print	+	+
Bond	+	+
Onion Skin	+	+
Drawing	+	+
Tracing	+	+
Toilet	+	+
Photographic	+	+

[*] Eaton Dikeman Co., Mt. Holly Springs, Pa.

[**] Schleicher and Schüll, New York.

[***] Schleicher and Schüll, Germany.

References p. 566.

between these elements is impossible for the fluorescence of their oxinates is nearly the same*. Titanium oxide, sometimes used as a filler, as well as iron which may be present as an impurity, cannot be detected, since their oxinates show no fluorescence.

The inorganic matter in the paper may be converted to oxinates by exposure to the vapour of oxine. This can be done at ordinary temperature by placing the paper over a crucible which contains some oxine. After a few minutes, a weak fluorescence which increases with further exposure to the oxine is then observed in the ultraviolet light. It is striking that even the low vapour pressure of oxine at ordinary temperature is sufficient to form oxinates**. The action of oxine vapour can hardly be explained by assuming a transformation of the inorganic matter into stoichiometric oxinates without a solvent. It is more probable that the oxine (vapour or its solution) reacts with metal on the surface without forming a new phase, *i.e.*, it is chemically adsorbed***.

II. A FLUORIDE TEST BASED ON THE QUENCHING OF METAL OXINATES

When aluminium oxinate is treated with a solution containing fluoride ions, the fluorescence disappears. This is due to the reaction of aluminium oxinate with the fluoride ion to form aluminium fluoride or the hexafluoaluminate ion. The fluorescence of calcium or magnesium oxinate is destroyed similarly. This is used as the basis for a test for fluorides. The test can be carried out using quantitative paper impregnated with aluminium oxinate. This is done by dipping a piece of the paper in a chloroform solution of aluminium oxinate. After drying, the fluorescent paper is exposed to hydrogen fluoride vapour. In ultraviolet light the surface which came in contact with hydrogen fluoride does not fluoresce. A simpler procedure is based on the method of differentiating papers, described in I. The test may also be made by exposing qualitative filter paper to the vapour of hydrogen fluoride and spotting with a chloroform solution of oxine. In ultraviolet light the area coming in contact with hydrogen fluoride remains dark while the other part of the paper is fluorescent. The latter is the better method.

To check the sensitivity of the test, we have used spot test techniques. Into a 1.5 ml porcelain crucible, 3 drops of 6-N sulphuric acid and 1 drop of a sodium fluoride solution are placed and covered with a piece of qualitative filter paper sufficiently larger in diameter than the crucible, so that the areas exposed and unexposed to hydrogen fluoride can be compared easily. The crucible covered with the paper is heated to 50–60° for 5 minutes, the paper spotted with a chloroform solution of oxine (0.5 mg/ml) and observed in the ultraviolet light. The limit of identification of 0.05 of fluorine corresponds to a concentration limit of $1:10^6$. The sensitivity of the fluorine test is somewhat lowered by the presence of boric acid probably due to the formation of fluoboric acid. The sensitivity in the presence of 50 γ of boric acid is 0.5 γ fluorine.

---

* However by exposing the fluorescent spot to acetic acid vapour, the oxinates of calcium and magnesium decompose. Only the fluorescence of aluminium oxinate persists.

** Perhaps by the incorporation of a suitable metallic compound in certain parts of the paper or in the ink and the development of the fluorescence by treatment with oxine vapour or possibly its solution in an organic solvent can be used for the preparation and testing of bank, security, note, etc., paper.

*** This assumption was proved with oxine and other compounds which form inner complexes by F. FEIGL AND H. W. ZOCHER, paper in preparation.

III. A TEST FOR CYANIDE IONS BASED ON THE FORMATION OF ALUMINIUM OXINATE FROM COPPER (II) OXINATE

Although the following new test for a cyanide is not more sensitive, or selective, than other tests found in the literature, it is interesting from the standpoint of the versatility of oxine as a reagent. The test is based on the fact that copper(II)-oxinate reacts immediately with hydrogen cyanide, forming copper(I)cyanide and oxine. The oxine which forms is converted to the fluorescent aluminium oxinate. The method of carrying out the test was essentially that used in the fluoride test just described. The reagent paper was prepared by impregnating quantitative filter paper with a chloroformic solution of copper(II)oxinate (0.1 mg/ml) which has no fluorescence. After exposure to vapour which might contain hydrocyanic acid, the paper was spotted with aluminium chloride (1 mg/ml) and examined in ultraviolet light for the fluorescence of the aluminium oxinate formed. The limit of identification is 2.5 γ and the concentration limit is $1:2\cdot 10^4$.

IV. QUENCHING OF THE FLUORESCENCE OF ALUMINIUM OXINATE IN CHLOROFORM BY NON-FLUORESCENT METAL OXINATES

It is well known that many oxinates are soluble in chloroform and other organic solvents. In the case of solid fluorescent oxinates the chloroform solution is also fluorescent. The solutions of the non-fluorescent solid oxinates are likewise not fluorescent. An analytical use of oxine is to extract oxinates formed under suitable conditions with chloroform and to note the colour and fluorescence of the chloroform solution. Therefore the behaviour of mixtures of fluorescent and non-fluorescent oxinates is of analytical interest. We have studied the influence of some non-fluorescent oxinates on the fluorescent aluminium oxinate. Equimolar chloroform solutions of oxinates of cerium, chromium, thorium, iron(III), thallium(III), quenched the fluorescence of a chloroformic solution aluminium oxinate, whereas bismuth oxinate did not. In view of these results it is important that care be used before drawing conclusions from a fluorescence examination of a chloroform solution of oxines.

References p. 566.

V. BEHAVIOUR OF FRESHLY PREPARED OXINATE WITH 3-N HYDROCHLORIC ACID

With few exceptions all metal oxinates are precipitated in alkaline, neutral or buffered acid solution. The p_H range for the analytical precipitation of oxinates lies between 2.7 and 14.6[3,4]. These values give no indication about the maximum p_H (minimum concentration of hydrogen ion) at which no precipitation occurs nor the p_H at which the precipitated oxine dissolves completely. From these values one would expect that an oxinate would dissolve immediately when an acid was added whose p_H was much less than the minimum values given for the precipitation of the oxinate. However it is known that ageing often decreases the solubility of precipitates in acids — an effect which is often considered as being due of the establishment of a false equilibrium. Since such an effect is not uncommon among inner complex salts, we have tested the behaviour of freshly precipitated and dried oxinates of many metals with 3-N hydrochloric acid. The p_H is so much lower than the lowest p_H permitted for the complete precipitation, that in all cases immediate solution can be expected. This was true of the oxinates of antimony(III), bismuth, cadmium, cerium(III), chromium(III), cobalt(II), copper(II), indium(III), lead, magnesium, zinc, lanthanum, zirconium, and nickel, but was not true for the oxinates of aluminium, gallium, and iron(III). This phenomenon is unmistakable. The oxinates of the first group are soluble in the acid even though the precipitate has been dried at the temperature given in the literature for obtaining an anhydrous product. The suspension of the members of the second group, freshly precipitated or dried, are stable for some time and slowly dissolve in the acid. Since there is no difference in the behaviour of the freshly precipitated or dried product, the resistance to acids can not be due to the ageing of the precipitate. It may be due to the fact that the members of the second group are anhydrous when they are precipitated or lose their water of hydration readily, while the members of the first group are hydrated, and even the anhydrous products obtained by drying become hydrated and dissolve in the hydrochloric acid.

Acknowledgement

One of us, G. B. H., wishes to express his appreciation to the MINISTRY OF AGRICULTURE OF BRAZIL for permission to work in the laboratories of the Departamento da Producao Mineral and to the University of Minnesota for the sabbatical leave.

SUMMARY

As a result of the study of the chemical behaviour of some metallo-oxinates it is shown that:

1. A fluorescence test can be used to detect the presence of calcium, magnesium and aluminium in paper. The test is made by spotting the paper or its ash with a solution of oxine and examining the spot in the ultraviolet light.

References p. 566.

2. A test for a fluoride can be based on the inability of a qualitative filter paper which has been exposed to hydrogen fluoride to form fluorescent oxinate by spotting with oxine.

3. A test for a cyanide can be based on the liberation of oxine from copper(II)oxinate and the detection of the oxine by the formation of fluorescent aluminium oxinate.

4. Some non-fluorescent oxinates are able to quench the fluorescence of aluminium oxinate dissolved in chloroform.

5. The oxinates of aluminium, gallium, and iron(III) have a remarkable resistance to the action of 3 N hydrochloric acid, whereas all other oxinates dissolve immediately. An explanation for this behaviour is proposed.

RÉSUMÉ

Après une étude sur les propriétés chimiques de quelques métallo-oxinates, on peut conclure que:

1. Une réaction de fluorescence peut être employée pour vérifier la présence de calcium, de magnésium et d'aluminium dans du papier. L'essai est effectué en touchant le papier ou ses cendres avec une solution d'oxine, et en examinant la tache aux rayons ultraviolets.

2. Une réaction des fluorures peut être basée sur l'inhibition de fluorescence par adjonction d'oxine sur filtre qualitatif, exposé à l'acide fluorhydrique.

3. Recherche des cyanures, ils peuvent libérer l'oxine de l'oxinate de cuivre (II) et on contrôle l'oxine par sa réaction de fluorescence avec l'aluminium.

4. Quelques oxinates non-fluorescents peuvent empêcher la fluorescence de l'oxinate d'aluminium en solution dans le chloroforme.

5. Les oxinates d'aluminium, de gallium et de fer (III) sont très stables dans l'acide chlorhydrique 3 N, contrairement aux autres oxinates; on en donne une explication.

ZUSAMMENFASSUNG

Als Ergebnis von Studien über das chemische Verhalten von Metalloxinaten wurde gefunden:

1. Ein Fluorescenznachweis zur Feststellung von Calcium, Magnesium und Aluminium, der darauf beruht, Papier oder dessen Asche mit einer Lösung von Oxin anzutüpfeln und den Tüpfelfleck im U.V. Licht zu betrachten.

2. Ein Nachweis für Fluor, der darauf beruht, dass qualitatives Filterpapier, das der Einwirkung von Fluorwasserstoff ausgesetzt wurde, die Fähigkeit verliert, beim Antüpfeln mit Oxin fluorescierende Oxinate zu bilden.

3. Ein Nachweis von Cyanid, der auf Freilegung von Oxin aus Kupferoxinat und Nachweis des Oxins durch Bildung von Aluminiumoxinat beruht.

4. Einige nicht fluorescierende Oxinate löschen die Fluorescenz von in Chloroform gelöstem Aluminiumoxinat aus.

5. Die Oxinate von Aluminium, Gallium und Eisen zeigen eine bemerkenswerte Resistenz gegen 3 N Salzsäure, während alle anderen Metalloxinate sofort gelöst werden. Eine Erklärung für dieses Verhalten wird vorgeschlagen.

REFERENCES

[1] F. FEIGL AND G. B. HEISIG, papers in preparation.

[2] F. FEIGL, *Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions* (1949), p. 187–189, Academic Press Inc., New York.

[3] I. KOLTHOFF AND E. SANDELL, *Textbook of quantitative inorganic analysis* (1943) p. 80, MacMillan Co., New York.

[4] J. FLAGG, *Organic Reagents used in Gravimetric and Volumetric Analysis* (1948) p. 184–9, Interscience Publishers, Inc. New York.

Received February 1st, 1949

EINE TÜPFELREAKTION AUF CADMIUM

von

E. VAN DALEN UND G. DE VRIES

Chemisches Laboratorium der Freien Universität, Amsterdam (Nederland)

Zur Trennung des Cd vom Cu oder zum Nachweis von Cd neben Cu in der qualitativen Analyse von Kationen verwendet man öfters die Reaktion mit H_2S in der KCN-haltigen Lösung, aus der zuvor Hg, Bi und Pb mittels NH_3 abgeschieden worden sind.

Wir bestimmten die Empfindlichkeit dieser Reaktion bei Ausführung in einem kleinen Reagenzröhrchen in einem Volumen von 1 ml und fanden: $D = 10^{-4.7}$ (1:50000) neben einer 5000-fachen Menge Cu. Nach der Trennung des Cd von Hg, Bi und Pb bei der Untersuchung der Kupfergruppe kann die Lösung noch Spuren dieser Ionen enthalten; infolge der Bildung dunkler Sulfide ist dann die Empfindlichkeit nicht reproduzierbar; ihre Grössenordnung ist dann ungefähr $D = 10^{-4}$.

Dieselbe Reaktion lässt sich aber als Tüpfelreaktion mit gut reproduzierbarer Empfindlichkeit in folgender Weise durchführen.

Wenn die ammoniakalische Lösung durch die Anwesenheit von Cu blau gefärbt ist, wird KCN in ganz kleinen Portionen zugefügt bis die Farbe eben verschwunden ist. Ein Überschuss muss sorgfältigst vermieden werden; in Abwesenheit von Cu wird also kein KCN verwendet. Die Reaktion wird dann auf Filtrierpapier ausgeführt, indem man zuerst einen Tropfen einer 10%-igen Lösung von Na_2S und danach aus einer Kapillare einen Tropfen der zu prüfenden Lösung einsaugen lässt. Ein gelber Fleck von CdS weist die Anwesenheit des Cd nach. Empfindlichkeit: $D = 10^{-5}$ (1:100000) neben einer 5000-fachen Menge Cu bei Verwendung eines Tropfens von 0.05 ml.

Überschüssiges KCN verringert die Empfindlichkeit bedeutend: bei einer Konzentration von 10 g KCN im l ist $D = 10^{-4.30}$ (1:20000), bei 50 g KCN im l ist die Reaktion wechselnd und die Empfindlichkeit nicht reproduzierbar, einer der Versuche ergab z.B. 1:250.

Spuren von Hg, Bi und Pb, die sich nach den vorangegangenen Trennungen in der Kupfergruppe noch in der ammoniakalischen Lösung befinden können, bilden auf dem Papier ein dunkles Fleckchen, das von einer gelben Zone des CdS umgeben ist; die Empfindlichkeit der Reaktion wird von diesen Spuren nicht beeinflusst. In der oben beschriebenen Ausführung eignet sich diese Reaktion also sehr gut zum empfindlichen Nachweis von Cd im Gange der systematischen Analyse der Kationen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktion des Cd^{+2} mit S^{-2} in ammoniakalischer Lösung, in der das Cu^{+2} mittels KCN maskiert wird, lässt sich als Tropfreaktion auf Filtrierpapier ausführen. Die Empfindlichkeit ist $D = 10^{-5}$ (1 : 100000). Die Störung durch überschüssiges KCN wurde untersucht. Spuren von Hg^{+2}, Bi^{+3} und Pb^{+2}, die nach den Trennungen in der Kupfergruppe noch in der Lösung sein können, stören nicht.

SUMMARY

The reaction of Cd^{+2} with S^{-2} in ammoniacal solution, KCN being added if Cu^{+2} is present, may be performed as a drop reaction on filter paper. The sensitivity is $D = 10^{-5}$ (1 : 100000) The interfering effect of appreciable amounts of KCN is investigated. Traces of Hg^{+2}, Bi^{+3} and Pb^{+2} which may be present after the separations in the copper group, do not interfere.

RÉSUMÉ

La réaction du Cd^{+2} avec S^{-2} en solution ammoniacale, après addition de KCN, peut être effectuée comme une réaction à goutte sur papier filtre en présence de Cu^{+2}. La sensibilité est $D = 10^{-5}$ (1 : 100000). L'effet d'inhibition dû à des quantités appréciables de KCN est étudié. Des traces de Hg^{+2}, de Bi^{+3} et de Pb^{+2} présentes, après élimination de ces cations au cours de l'analyse du groupe du cuivre, ne gênent pas.

Eingegangen den 29. März 1949

THE DETECTION OF COBALT BY THE MICROCOSMIC SALT BEAD

by

MORITZ KOHN*

Chemical Laboratory of the University of Havana (Cuba)

The vast majority of text books do not state any difference between the microcosmic salt bead and the borax bead of cobalt concerning their colour. Both these beads are described as blue. However, if the microcosmic salt bead is prepared under the same conditions as the borax bead, one can observe that the microcosmic salt bead is violet blue, while the borax bead is blue. This fact is mentioned by KNOEVENAGEL AND EBLER[1] and by DE KONINCK[2] as well. Independently of them SAN MARTIN[3] found, that the microcosmic salt bead of cobalt is violet blue and not blue as it is commonly stated. Moreover, SAN MARTIN found that, if sodium carbonate is added to the violet blue microscosmic salt bead and the mixture is melted again, the colour of the bead changes into blue. This reaction has not become known to the chemists until now, because SAN MARTIN's paper appeared in a periodical which the chemists usually do not read. It was found now, that not only the addition of sodium carbonate but also of K_2CO_3, Na_2HPO_4 or Na_3PO_4 produces the change of the violet blue colour into blue. The addition of all said substances forms pyrophosphates.

For instance:

$$2\,NaPO_3 + K_2CO_3 = K_2Na_2P_2O_7 + CO_2$$

As the melting point of tetrasodium pyrophosphate is according to T. CARNELLEY about 880° and according to H. LE CHATELIER 940°, the melting point of tetrapotassium pyrophosphate according to M. AMADORI 1090° and according to N. PARRAVANO AND G. CALCAGNI[4] 1092°, $Na_4P_2O_7$ as well as $K_4P_2O_7$ cannot be melted in a platinum crucible with a Bunsen burner, but this can be done using dipotassium disodium pyrophosphate. If, according to the above equation, 2 mol $NaH_2PO_4 + 2\,H_2O$ and 1 mol K_2CO_3 are melted together, until the generation of CO_2 stops and a clear melt of $K_2Na_2P_2O_7$ results, $CoCl_2$ is added and the mixture melted again, a blue porcelaneous mass is formed, which is a solid solution of alkali cobalt pyrophosphate in an excess of potassium sodiumpyrophosphate.

2.09 g $NaNH_4HPO_4 + 4\,H_2O$ (microcosmic salt) (1 mol) or 1.56 g $NaH_2PO_4 + 2\,H_2O$ (1 mol) and 0.7 g K_2CO_3 (½ mol) were melted together. To the $Na_2K_2P_2O_7$

---

[*] Present address: 536 West 113 Street, New York 25, N.Y. (U.S.A.)

1 ml 0.1 molar $CoCl_2 + 6H_2O$ was added, the water evaporated and the residue melted again. The blue porcelaneous melt is completely soluble in water, forming a blue violet alkaline solution, which on heating changes its colour to blue, while by cooling the red violet colour is regained.

If smaller quantities of K_2CO_3 are used so that in the mixture an excess of sodium metaphosphate remains, a blue glassy melt is produced, as is demonstrated by the following examples:

I. 1.56 g $NaH_2PO_4 + 2H_2O$ (1 mol) and 0.17 g K_2CO_3 ($^1/_8$ mol) and 1 ml 0.1 molar $CoCl_2 + 6H_2O$ are melted together. This blue glassy melt contains $^3/_4$ mol $NaPO_3$ (0.765 g) and $^1/_8$ mol $K_2Na_2P_2O_7$ (0.37 g).

II. 1.56 g $NaH_2PO_4 + 2H_2O$ (1 mol) and 0.23 g K_2CO_3 ($^1/_6$ mol) and 1 ml. 0.1 molar $CoCl_2 + 6H_2O$ are melted together. This blue glassy melt contains $^2/_3$ mol $NaPO_3$ (0.68 g) and $^1/_6$ mol $K_2Na_2P_2O_7$ (0.496 g).

In I and II the melted masses are completely soluble in water forming alkaline red violet solutions.

ACKNOWLEDGEMENT

I wish to express my sincere thanks to Dr San Martin, professor of Mineralogy, who presented me with the reprint of his paper and suggested this investigation, and to the professors of chemistry Dr Carrera and Dr Vargas, who gave me permission to work in the laboratory of the University of Havana.

SUMMARY

I. The fact, that the blue violet colour of the microcosmic salt bead of cobalt is changed into blue by addition of Na_2CO_3, K_2CO_3, Na_2HPO_4 or Na_3PO_4 is explained by the formation of pyrophosphate in the melt.

II. $K_2Na_2P_2O_7$ if melted together with $CoCl_2$ forms blue porcelaneous masses, completely soluble in water.

RÉSUMÉ

I. Le changement de coloration des perles de sel de phosphore du cobalt, du bleu en violet, par addition de Na_2CO_3, K_2CO_3, Na_2HPO_4 ou Na_3PO_4 semble être dû à la formation de pyrophosphate.

II. $K_2Na_2P_2O_7$, fondu avec $CoCl_2$, donne une masse opalescente, entièrement soluble dans l'eau.

ZUSAMMENFASSUNG

I. Die Tatsache, dass die blau-violette Farbe der Phosphorsalzperle des Kobalts durch Hinzufügung von Na_2CO_3, K_2CO_3, Na_2HPO_4 oder Na_3PO_4 in blau umgewandelt wird, wird durch die Bildung von Pyrophosphat in der Schmelze erklärt.

II. $K_2Na_2P_2O_7$ gibt beim Zusammenschmelzen mit $CoCl_2$ blaue porzellanartige Massen, vollkommen löslich in Wasser.

References p. 571.

REFERENCES

[1] E. KNOEVENAGEL UND E. EBLER, *Praktikum des anorganischen Chemikers*, Leipzig 1909, S. 251, 252.

[2] DE KONINCK-MEINEKE, *Lehrbuch der chemischen Analyse*, Berlin 1904, I Bd. S. 550.

[3] SAN MARTIN, *Memorias de la sociedad Cubana de historia natural*, Vol. 11 (1937) 270–27.

[4] J. W. MELLOR, *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*, 1922, Vol. 2, p. 863.

Received February 23rd, 1949

ON THE MICROSCOPIC DETECTION OF LITHIUM

by

C. J. VAN NIEUWENBURG AND G. UITENBROEK

Laboratory for Analytical Chemistry,
The Technical University, Delft (Netherlands)

1. Up to now the microscopic detection of small amounts of lithium, of course in the presence of considerable amounts of the other alkali-elements, is hardly satisfactory. For a survey of the customary methods of separation and final detection we refer to the textbooks of BEHRENS-KLEY[1] and CHAMOT AND MASON[2], and to the Reports of the COMMITTEE ON NEW REAGENTS OF THE INTERNATIONAL UNION OF CHEMISTRY[3, 4, 5].

The microscopic identification is usually carried out either as Li_2CO_3[1, 2] or as $Li_3PO_4 . \frac{1}{2}H_2O$[1, 2]. The first reaction is not very sensitive and yields crystals of a not very striking nature. The phosphate reaction is considerably more sensitive but in dilute solutions it gives rise to serious uncertainty when at the same time minute quantities of magnesium are present, which cannot always be prevented. The detection by means of ferric iron and periodate, as described by PROČKE AND UZEL[6], is quite sensitive in the absence of K and Na, but not very convincing. The reaction with urotropine and $K_3[Fe(CN)_6]$ has the same drawback (KORENMAN, *c.s.*[5, 7]).

As liquids for the extraction of LiCl out of mixtures of the alkali chlorides isoamylalcohol (GOOCH[8]) and dioxane (SINKA[9], GILLIS[4]) seem to be most in vogue. When using microextraction apparatus, as described by GILLIS and others, it is undoubtedly possible to achieve a nearly quantitative separation with these liquids, more than sufficiently complete for a simple qualitative identification. When however these substances are used in the ordinary microscopic technique, where the extraction has to be carried out on the object glass itself with a drop of the liquid on an evaporation residue of the chlorides, followed by decantation, also on the object glass, both isoamylalcohol and dioxane present a very serious disadvantage, *i.e.*, that they have a marked tendency to run all over the slide when heated in order to be evaporated. Moreover in this case dioxane has the drawback, that indeed it readily dissolves LiCl when hot, but the solubility is quite considerably reduced when the solution is cooled.

2. We found *anhydrous benzylalcohol* quite useful for the extraction of LiCl under the circumstances of the ordinary microscopic technique.

On purpose we determined the solubilities of the five alkali chlorides in this solvent *at room temperature*, and compared them with *boiling* dioxane. We found for the solubilities in g per 100 ml of the solvent:

	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl	
anhydrous benzylalcohol at 25° =	1.430	0.017	0.016	0.040	0.184	g
anhydrous dioxane at 101° =	0.280	0.000	0.000	0.001	0.002	,,

It is evident that the solubility in cold benzylalcohol considerably exceeds that in (even boiling) dioxane, but that the ratio LiCl : other chlorides is more favourable in the case of (boiling) dioxane. However *for our purpose* this is no disadvantage. We can be content, when NaCl, KCl, RbCl and CsCl have been removed in such a way, that no excess of these chlorides, as compared with LiCl, can be present. Only when very small amounts of Li must be detected beside relatively large amounts of Cs, the use of hot dioxane ought to be preferable.

A drop of benzylalcohol can be evaporated to dryness on an object glass without unsurmountable difficulty. Like all organic liquids it has indeed a tendency to "run", but considerably less so than isoamylalcohol and dioxane. On an electric hot plate, kept at about 200°, it can be done quite easily, but even in the ordinary way over a micro-burner one will succeed after having acquired some experience.

Over dioxane benzylalcohol has moreover the advantage of being easy to dry. A simple destillation with CaO will do, whereas dioxane requires drying with sodium.

For the extraction the alkali-elements must be present as chlorides. That means that as a rule the product under investigation has to be evaporated to dryness with conc. HCl. In the case of sulphates the easiest way is to evaporate with a crystal of hydrazine chloride (MYLIUS[10]). Both these operations can be carried out on the object glass. When phosphates are present the complete transformation into chlorides is an elaborate procedure. However we found that as a rule a simple evaporation with HCl yields enough LiCl to benzylalcohol to make identification possible.

The separation of lithium from the other alkali-elements is now quite simple. To the evaporation residue of the chlorides one drop of anhydrous benzylalcohol is added. The drop is heated over a micro-burner and allowed to cool down. The clear liquid is then decanted to some distance from the original place by means of a horizontal platinum wire, cut off from the residue and evaporated to dryness, either very carefully over a micro-burner or easily on an electric hot plate. The evaporation residue is used for the detection of lithium as described below.

3. We found, so far as we know, a new microscopic reaction of lithium, which we prefer to the usual carbonate or phosphate, and by which lithium is transformed into *lithium perchlorate*, $LiClO_4 . 3 H_2O$.

On an object glass one small drop of a 5% solution of perchloric acid is placed on the evaporation residue of a dilute solution of LiCl, and slowly heated until on the edges of the drop crystallization sets in. During cooling quite exceptionally long hexagonal needles of $LiClO_4 . 3 H_2O$ are then produced when relatively large amounts of lithium are present. With a 1% solution of LiCl we found needles up to 3 mm in length (Fig. 1). They are strongly birefringent and show parallel extinction. Well developed crystals end in basal pinacoids.

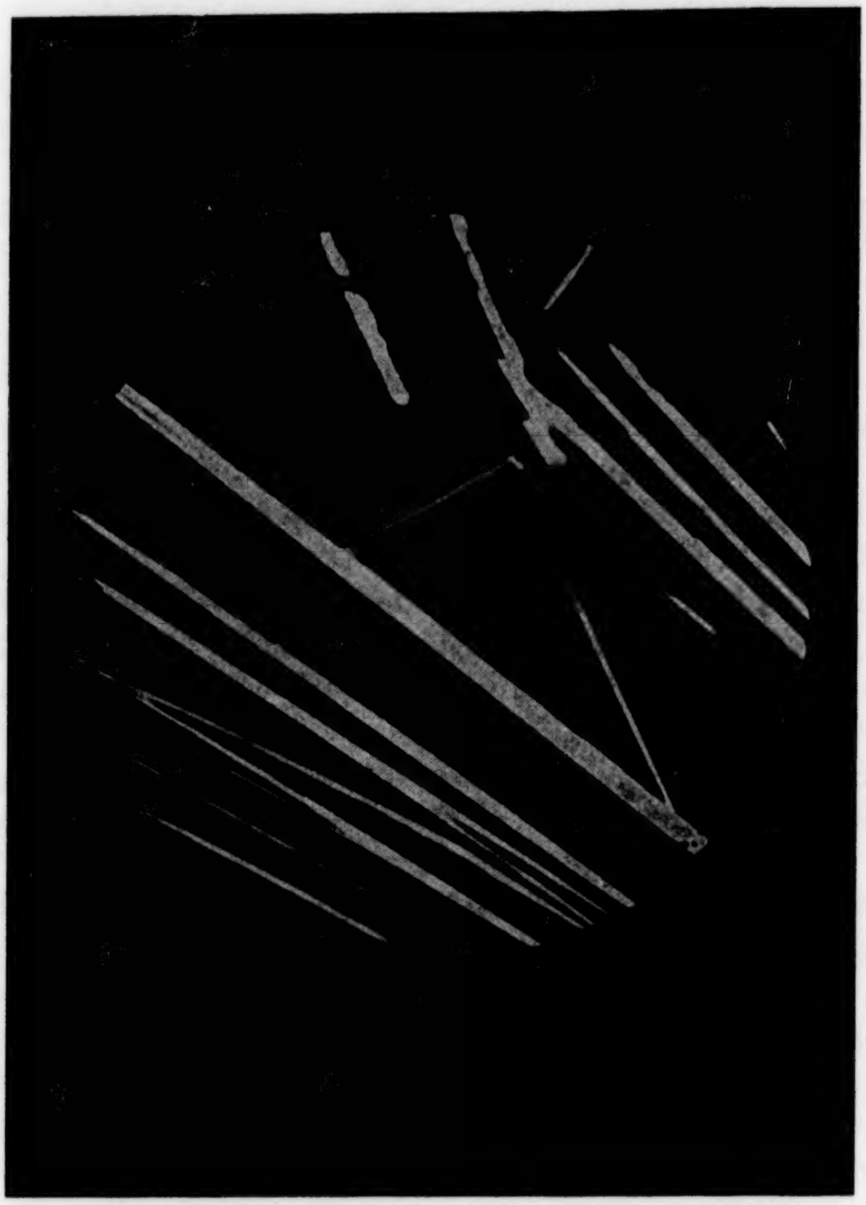


Fig. 1. 1% LiCl; V = 50 ×; Pol. light: +

In more dilute solutions the needles obtained are smaller and less in number. As the amount of lithium decreases they have a tendency to curl up and to form

References p. 577.

fanlike aggregates (Fig. 2, from 0.05% LiCl). In extremely dilute solutions they resemble hairs of an ostrich feather.

As both the crystals and the mother liquid are strongly hygroscopic, the preparations on the slide cannot be kept for a long time. Too high temperatures during evaporation must be avoided as only the trihydrate, and not the anhydrous perchlorate, shows the characteristic needles.

The other alkali metals do not show this reaction. Potassium and rubidium give feather-like prisms or short needles, not birefringent, cesium gives small hexagons and rhombs; sodium can indeed give needles, but they can be easily distinguished from lithium, if only because they are sharp pointed and hardly perceptibly birefringent. The same holds good for strontium and baryum.

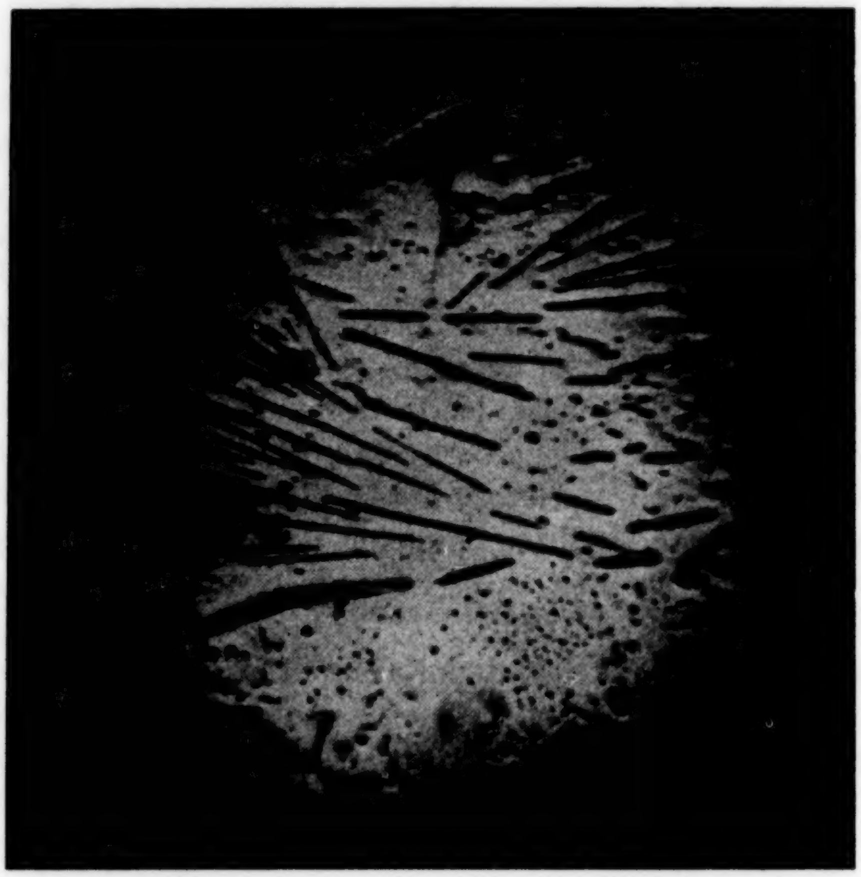


Fig. 2. 0.05% LiCl; V = 50 × ; ord. light

Like lithium, both ammonium and magnesium give birefringent needles. Although in pure solutions of these elements they can be easily distinguished by the fact, that Li never gives ramifications, whereas the Mg and NH_4 needles are always more or less feathered, it must be admitted that the detection of lithium, as perchlorate, cannot be used in the presence of Mg and NH_4, even in small amounts.

In pure LiCl-solutions the *sensitivity* of the reaction is quite satisfactory and indeed superior to that of the carbonate reaction (about 1:10000). As always with microscopic reactions, it is rather difficult to give exact data of the dilution limit. According to luck and experience it will be found somewhere in the neighbourhood of 1:100000. Anyway one part of Li in 50000 parts of water still gives excellent results. However it is essential that no large excesses of the other alkali metals are present. As a rule an excess of 5:1 will hinder the reaction, or at least make it very capricious. It is a happy coincidence that CsCl, which is after LiCl the best soluble in benzylalcohol, hinders least.

We prepared a solution which contained in 1 ml 100 μg LiCl, 25000 μg KCl and 25000 μg NaCl. We evaporated to dryness on a slide one drop of about 0.03 ml of this solution, *i.e.*, about 3 μg LiCl, 750 μg KCl and 750 μg NaCl. The residue was gently heated with one drop of anhydrous benzylalcohol, cooled, decanted and evaporated to dryness. After taking up in one drop of 5% $HClO_4$ we could just detect the presence of Li, but this is about the limit.

4. As said above, the perchlorate reaction cannot be used in the presence of *magnesium* (and ammonium) salts, so that it is absolutely necessary to carry out a complete separation of magnesium and the alkaline earth metals on one side from lithium and the alkali metals on the other side.

This cannot be done by means of the principle first given by SCHEINKMANN[11]. Although this attractive method (ignition with oxalic acid, followed by gentle ignition with ammonium carbonate) lends itself very well to micro-technique, we found that even after five ignitions with oxalic acid the amount of soluble magnesium salts was sufficient to seriously hinder the detection of lithium. The separation by means of ortho-hydroxychinoline is certainly possible but it lends itself only very poorly to microways, if only because magnesium oxinate is difficult to separate in the centrifuge.

We therefore used KOH for the precipitation of magnesium, although of course it brings potassium salts into solution. After separation in the centrifuge the clear liquid is drawn off with a micro-pipette, evaporated on a glass slide, taken up in conc. HCl, again evaporated, treated with a drop of benzylalcohol, decanted, once more evaporated, now on a hot plate and finally heated with a drop of 5% $HClO_4$. This procedure gave us quite satisfactory results even with a large excess of magnesium (1 Li, 50 Ca, 50 Mg in 10000 H_2O).

SUMMARY

For the extraction of LiCl from mixtures of the alkali chlorides the use of benzylalcohol is advocated. Its advantages over isoamylalcohol and diozane are described. For the microscopic detection of lithium this element is transformed into hydrated lithium perchlorate which shows very characteristic, birefringent, long needles. In pure LiCl solutions the sensitivity is about 1 Li in 10^5 parts of water.

RÉSUMÉ

Pour l'extraction du LiCl dans les mélanges de chlorures alcalins, l'emploi de l'alcool

benzylique est préconisé. Les avantages comparés à ceux de l'alcool isoamylique et du dioxane sont décrits. On identifie le lithium au microscope sous forme de perchlorate hydraté cristallisant en longues aiguilles très caractéristiques, et biréfringentes. Dans les solutions pures de lithium la sensibilité est environ 1 Li dans 10^5 parties d'eau.

ZUSAMMENFASSUNG

Für die Extraktion des LiCl aus Mischungen der Alkalichloride wird Benzylalkohol empfohlen. Seine Vorteile über Isoamylalkohol und Dioxan werden beschrieben. Für die mikroskopische Identifikation des Lithiums wird dieses Element übergeführt in wasserhaltiges Lithiumperchlorat, das typische doppelbrechende lange Nadeln zeigt. In reinen Lithiumlösungen ist die Empfindlichkeit rund 1 Tl. Li in 10^5 Tl. Wasser.

REFERENCES

[1] H. BEHRENS–P. D. C. KLEY, *Mikrochemische Analyse*, 4.te Aufl., 1921; p.p. 45 and 235.

[2] E. M. CHAMOT AND C. W. MASON, *Handbook of Chemical Microscopy*, 2nd Ed., 3rd. pr., 1946, pp. 87 and 100.

[3] *Tables of Reagents for Inorganic Analysis, First Report of the* COMMITTEE ON NEW ANALYTICAL REAGENTS OF THE INTERN. UNION OF CHEMISTRY, 1938, p. 255.

[4] *Idem, Second Report*, English edition, 1948, pp. 225 and 254.

[5] *Idem, Third Report*, 1948, p. 138.

[6] O. PROČKE, c.s., *Mikrochim. Acta*, 3 (1938) 105; *Coll. trav. chim. Tchécoslov.*, 11 (1939) 273.

[7] I. M. KORENMAN AND M. M. FURSINA, *J. Applied Chem. USSR*, 10 (1937) 1494.

[8] F. A. GOOCH, *J. Am. Chem. Soc.*, 9 (1887) 33.

[9] A. SINKA, *Z. anal. Chem.*, 80 (1930) 430.

[10] W. MYLIUS, *Am. Abstr.* (1931) 1452; *Chem. Zentr.* (1931, I) 836.

[11] A. SCHEINKMANN, *Z. anal. Chem.*, 83 (1931) 185.

Received April 19th, 1949

REVERSIBLE INDICATORS FOR USE IN POTASSIUM BROMATE TITRATIONS

by

R. BELCHER

*Department of Chemistry, The University, Aberdeen (Scotland)**

The indicators generally employed in bromate titrations are methyl red, methyl orange or indigo carmine, which change irreversibly at the end point due to their being destroyed by the first excess of bromine. More recently HAHN[1] has recommended fluorescein which is converted to eosin at the end-point. Fluorescein reacts slowly with bromine and therefore there is less chance of the indicator being irreversibly changed before the end-point is reached, (as is the case with other irreversible indicators), due to local concentrations of bromine. However, it is necessary to allow 15 seconds to elapse between the addition of each drop near the end-point or to heat the solution to 40° or 50° C.

Some reversible indicators have been recommended for bromate titrations but, in spite of their obvious advantages over irreversible indicators, do not appear to have come into general use.

SZEBELLÉDY AND SCHICK[2] were the first investigators to discover a reversible indicator suitable for bromate titrations. They found that when selenious acid is added to a solution containing trivalent arsenic, under the conditions of the titration, colloidal red selenium is formed. When the solution is titrated with potassium bromate, the selenium is reoxidised to selenious acid at the end-point to give a colourless solution. SZEBELLÉDY and his co-workers later developed other inorganic indicators. Osmic acid[3] was also found to be suitable for bromate-arsenite titrations, the colour change being from dark-blue to colourless, and gold bromide[4] was used for bromate-antimonite titrations, the colour change being from colourless to intense yellow.

Some organic reversible indicators were also discovered. Apomorphine[5] was found to be effective in bromate-antimonite titrations (change from colourless to pink) and rubrophen[6] in bromate-arsenite titrations (change from red to yellow). Conditions were also established under which ortho-phenanthroline ferrous sulphate[7] could be used for bromate-arsenite titrations. By the addition of mercuric oxide, a complex was formed with the free bromine produced during the titration thus preventing it from destroying the indicator. However, the reaction was then too sluggish for practical purposes and sodium vanadate had to be added to the bromate solution (0.01 g per 100 ml) and osmic acid to the arsenite solution to accelerate the reaction. Even so, the solution had to be heated to 40°–50° C and 40–50 sec allowed between drops near the end-point. The colour change is from red to blue.

---

* Present address: Dept. of Chemistry, The University, Birmingham (Engl.).

References p. 588.

Some further organic reversible indicators have been discovered by other investigators; α-naphthoflavone by UZEL[8], *p*-ethoxychrysoidine by SCHULEK AND ROZSA[9] and fuchsin by RAYKHINSTEYN AND KOCHERIGINA[10]. The present paper describes a critical examination which has been made of the reversible indicators which seemed to be the most promising, those chosen being α-naphthoflavone, *p*-ethoxychrysoidine, fuchsin and apomorphine. The inorganic indicators have the disadvantage of requiring a high acid concentration and elevated temperatures for the titration; the end-points are sluggish and only selenious acid is comparatively inexpensive. Rubrophen appears to be partially destroyed at the end-point. *ortho*-Phenanthroline ferrous sulphate is unattractive for bromate titrations since it requires so many modifications to the standard procedure.

An attempt has also been made (successfully in the case of one indicator) to use three of the indicators which have been examined, in the titration of metal 8-hydroxyquinolates.

It was not possible to obtain UZEL's original paper and no experimental details are given in the abstract, but fortunately excellent results were obtained under the first set of conditions employed. Details of the fuchsin indicator method were also only available from an abstract, but in this case complete experimental details were supplied.

The best indicator proved to be α-naphthoflavone. It gives a very sharp end-point and not even slight destruction takes place, for the end-point can be passed, the solution re-treated with arsenite and re-titrated as many times as desired without the sharpness of the end-point being noticeably affected. On the other hand the end-points with *p*-ethoxychrysoidine and fuchsin become less intense when the solution is re-treated with arsenite and re-titrated. This is due presumably to gradual destruction of the indicator.

p-Ethoxychrysoidine has a number of other applications. SCHULEK AND ROZSA used it as a redox indicator in sulphato-cerate or permanganate titrations, as an acid-base indicator and as an adsorption indicator in the titration of iodides and thiocyanates. Only the last two applications were also examined in the present investigation. It is satisfactory as an acid-base indicator, its p_H range being 3.5–5.5, but when used as an adsorption indicator, the end-points were found to be inferior to those given by many other adsorption indicators.

The strength of the solution as regards hydrochloric acid may be adjusted so as to contain between 5 and 10% of the concentrated acid, but at concentrations above 10% the sensitivity falls off considerably. Sulphuric acid may be used in place of hydrochloric acid.

In the present series of tests the titrations were confined to the determination of trivalent arsenic. SCHULEK AND ROZSA state that when trivalent antimony is to be titrated it is necessary to add 0.5 to 1.0 g of tartaric acid.

Apomorphine does not appear to be partially destroyed, for there was no fading when the end-point was passed and re-passed several times. However, the colour intensity is not marked. It may be compared to that given by one drop of 0.05% methyl orange indicator added to 300 ml of 0.01 N acid. The change is from colourless to this faint pink. The titration has to be done at 45° to 50° C and about 30 sec allowed between drops as the end-point is approached.

Attempts were made to use α-naphthoflavone, *p*-ethoxy chrysoidine and fuchsin in the direct titration of standard 8-hydroxyquinoline solutions, with a view to developing a method for the direct titration of metal 8-hydroxyquinolates. Fuchsin and *p*-ethoxychrysoidine proved unsuitable. Not only were the indicators destroyed because of the accumulation of a large excess of bromine, due to the slow bromination of the 8-hydroxyquinoline, but their colours were obscured by that of the 8-hydroxyquinoline solution. This was noted particularly when an attempt was made to titrate the 8-hydroxyquinoline solution by adding excess bromate, then excess standard arsenite and indicator and re-titrating with bromate. It may also be mentioned here that an attempt was made to use the irreversible indicator, fluorescein, under the latter conditions but the obscuration of the colour of the indicator made it impossible to detect the end-point.

The results with α-naphthoflavone were more promising, although it was necessary to use a larger amount of indicator than that required for the titration of arsenite, to overcome the masking effect of the colour of the 8-hydroxyquinoline. However, a direct titration by bromate proved impracticable. Because of the slow bromination of 8-hydroxyquinoline the indicator changed after the first few drops of bromate solution were added. After shaking and standing, the original colour of the indicator was restored as the bromine reacted with the 8-hydroxyquinoline and more bromate could then be added. By continuing with this procedure it was possible to titrate the 8-hydroxyquinoline solution directly, but it was far too slow a process to be of any practical use. It is of interest to note, however, that when excess bromate is added, the solution can be back-titrated with the standard 8-hydroxyquinoline solution providing that the additions are made slowly and the solution is well shaken. If these precautions are not observed the end-point will be overshot before the colour change takes place.

It was found possible to titrate the standard 8-hydroxyquinoline solution by adding an excess of potassium bromate solution, then adding an excess of standard sodium arsenite solution and titrating with the potassium bromate until the indicator changed colour.

The method was applied to the determination of aluminium. The metal was precipitated as the 8-hydroxyquinolate, the washed precipitate dissolved in hydrochloric acid, potassium bromide added and the solution titrated with standard solutions of potassium bromate and sodium arsenite. The results were satisfactory and the procedure can be recommended as an alternative to the iodometric method in which excess bromate is added, followed by potassium iodide, and the excess bromate determined by titration of the liberated iodine with standard sodium thiosulphate.

After the completion of this work it was found that SCHULEK[11] had proposed the use of α-naphthoflavone independently of UZEL in the same year. He uses 2 drops of a 0.5% ethanolic solution but states that the end point is not sharp in concentrations of hydrochloric acid over 5%. In the present series of tests sharp end points were obtained in solutions containing up to 15% of hydrochloric acid.

EXPERIMENTAL

REAGENTS

0.1 N potassium bromate, 0.1 N sodium arsenite solution, 0.1 N potassium antimonyl tartrate solution, 10% potassium bromide solution, concentrated hydrochloric acid, 0.1 N 8-hydroxyquinoline solution in 2 N hydrochloric acid. 0.2% solution of α-naphthoflavone in ethanol (a 0.1% solution in glacial acetic acid was also tried), 0.1% solution of *p*-ethoxychrysoidine in ethanol, 0.1% solution of fuchsin in water, 0.1% solution of apomorphine in 5% hydrochloric acid.

The potassium bromate solution was prepared from pure dry potassium bromate, the exact amount necessary to give a 0.1 N solution being weighed out. The sodium arsenite solution was prepared from pure dry arsenious oxide, an exactly 0.1 N solution being prepared. It was checked against the potassium bromate solution by titration using methyl red as an irreversible indicator. Both solutions were found to be exactly equivalent. The solution of potassium antimonyl tartrate was likewise standardised against the potassium bromate. Its normality was found to be 0.095 N. The 8-hydroxyquinoline solution was standardised by adding excess 0.1 N potassium bromate solution and the excess determined iodometrically.

TESTS USING α-NAPHTHOFLAVONE AS A REVERSIBLE INDICATOR

Procedure

A measured amount of 0.1 N sodium arsenite was transferred to a conical flask, 10 ml of 10% potassium bromide solution and 5 ml of concentrated hydrochloric acid were added and the solution made up to 50 ml with water. 0.3 to 0.5 ml of the indicator was added and the solution titrated with 0.1 N potassium bromate until the indicator changed from a very pale straw colour to a deep brownish-orange colour.

A measured excess of 0.1 N sodium arsenite was added in some tests, the original colour of the indicator being immediately restored, and the solution re-titrated.

References p. 588.

This process was repeated many times without having any apparent effect on the sharpness of the end-point*.

The α-naphthoflavone precipitates in colloidal form when its solution, either in ethanol or in glacial acetic acid, is added to the solution to be titrated. The colour change appears to take place on the surface of the colloidal particles but owing to their being well distributed throughout the body of the solution it appears as though it is the latter which changes colour.

The results obtained are shown in Table I.

TABLE I

THE DETERMINATION OF TRIVALENT ARSENIC WITH POTASSIUM BROMATE
α-NAPHTHOFLAVONE AS INDICATOR

0.1 N Na_3AsO_3 ml	0.1 N $KBrO_3$ ml	
	Required	Found
		Using Semimicro burette
5.00	5.00	5.02
5.00	5.00	5.02
5.00	5.00	5.02
5.00	5.00	5.00
10.00	10.00	10.02
10.00	10.00	10.00
10.00	10.00	10.02
		Using Macro burette
20.00	20.00	20.00
20.00	20.00	20.00
20.00	20.00	20.00
25.00	25.00	25.00
25.00	25.00	25.00

TESTS USING *p*-ETHOXYCHRYSOIDINE AS A REVERSIBLE INDICATOR

Procedure

The conditions used in the previous tests were followed except that two or three drops of *p*-ethoxychrysoidine indicator were added in place of the α-naphthoflavone. The potassium bromate solution was added slowly whilst the contents of the flask were well agitated. As the end-point was approached a few seconds were allowed to elapse between the addition of each drop. The end-point was marked by a sharp change from red to orange-yellow. When a measured excess of sodium arsenite was added the red colour of the indicator was restored and the solution could be re-titrated. However, the colour was not quite as intense and the end-point was not quite as sharp, although the process could be repeated several times before the end-point became too indistinct to be determined accurately. This suggests gradual destruction of the indicator.

---

* It has since been found that α-naphthoflavone does not give as sharp an end-point when used in the titration of potassium antimonyl tartrate solutions. Possibly the tartrate ion interferes. If double the usual amount of indicator is added, satisfactory end-points are obtained.

SCHULEK AND ROZSA state that it is necessary to heat the solution in order to cause the indicator to change after adding excess of sodium arsenite, but in the present series of tests no difference was noted whether the solution was heated or not. The colour changed instantaneously in the cold and no advantage appeared to be gained by heating it.

The results obtained using *p*-ethoxychrysoidine as indicator are included in Table II.

TABLE II

THE DETERMINATION OF TRIVALENT ARSENIC WITH POTASSIUM BROMATE USING *p*-ETHOXYCHRYSOIDINE AS INDICATOR

0.1 N Na_3AsO_3 ml	0.1 N $KBrO_3$ ml	
	Required	Found
		Using semimicro burette
5.00	5.00	5.02
5.00	5.00	5.02
5.00	5.00	5.00
5.00	5.00	5.02
10.00	10.00	10.02
10.00	10.00	10.02
10.00	10.00	10.00
		Using macro burette
20.00	20.00	20.00
20.00	20.00	20.00
20.00	20.00	20.00
25.00	25.00	25.00
25.00	25.00	25.00

TESTS USING FUCHSIN AS A REVERSIBLE INDICATOR

Procedure

A measured amount of 0.1 N sodium arsenite solution was transferred to a conical flask. Two ml of concentrated hydrochloric acid, 10 ml of 10%, potassium bromide solution and 2 drops of fuchsin indicator were added and the solution diluted to about 50 ml. The solution was heated to boiling and then titrated with 0.1 N potassium bromate solution. A red colour appears as the titration progresses and the end-point is marked by a sharp transition from red to orange. When excess sodium arsenite was added the original colour was restored and the solution could be re-titrated with potassium bromate, but the colour change was less defined each time the process was repeated due to gradual destruction of the indicator.

Malachite Green was also tried under the same conditions but proved ineffective.

The results are given in Table III.

TABLE III

THE DETERMINATION OF TRIVALENT ARSENIC WITH POTASSIUM BROMATE USING FUCHSIN AS INDICATOR

0.1 N Na_3AsO_3 ml	0.1 N $KBrO_3$ ml	
	Required	Found
		Using semimicro burette
5.00	5.00	5.02
5.00	5.00	5.02
10.00	10.00	10.02
10.00	10.00	10.00
		Using macro burette
20.00	20.00	20.00
20.00	20.00	20.00
25.00	25.00	25.00
25.00	25.00	25.00

TESTS USING APOMORPHINE AS A REVERSIBLE INDICATOR

Procedure

A measured amount of 0.095 N potassium antimonyl tartrate was transferred to a conical flask. About 0.3 g of potassium sodium tartrate was added and the flask shaken until solution was complete. 10 ml of 10% potassium bromide solution and 5 ml of hydrochloric acid (1:1) were added and the solution diluted to 50 ml. If the acid concentration is much over 5% the end-point is not so sharp. After heating to 50° C, 0.3 ml of the apomorphine indicator was added and the solution titrated with 0.1 N potassium bromate solution. Near the end-point, which was marked by a change from colourless to a faint pink, 30 sec were allowed between each drop. The colour change was not immediately apparent but developed slowly during the 30 sec interval. Some practice was necessary before the exact end-point could be judged with accuracy.

When the solution was treated with an excess of standard potassium antimonyl tartrate the colour faded very slowly and it could be retitrated with the potassium bromate.

If 0.6 ml of indicator is used it is necessary to deduct a blank value of 0.05 ml from the amount of potassium bromate solution consumed.

The results are included in Table IV.

TABLE IV

THE DETERMINATION OF TRIVALENT ANTIMONY WITH POTASSIUM BROMATE USING APOMORPHINE AS INDICATOR

0.1 N $K(SbO)C_4H_4O_6$ ml (corrected)	0.1 N $KBrO_3$ ml	
	Required	Found
		Using macro burette
9.50	9.50	9.50
9.50	9.50	9.55
9.50	9.50	9.53
19.00	19.00	19.05
19.00	19.00	19.00
19.00	19.00	19.00
23.75	23.75	23.73
23.75	23.75	23.78
23.75	23.75	23.80

THE TITRATION OF STANDARD 8-HYDROXYQUINOLINE SOLUTION

Procedure

A measured amount of 0.102 N 8-hydroxyquinoline solution was pipetted into a conical flask. 5 ml of concentrated hydrochloric acid, 10 ml of 10%, potassium bromide solution and 0.5 ml of α-naphthoflavone solution were added and the solution diluted to 50 ml. The solution was titrated with 0.1 N potassium bromate. The indicator changed after the addition of the first few drops of the titrant, but after standing for a few seconds and shaking, the original colour was restored. By continuing this process the theoretical end-point was eventually reached and the colour change did not revert. When excess potassium bromate was added the solution could be back-titrated with the standard 8-hydroxyquinoline solution but the same slow additions had to be made, otherwise the end-point was overshot. Since the method would be too slow for practical purposes further tests along these lines were abandoned.

A modified titration method was then tried. The same amounts of solution were

TABLE V

TITRATION OF 0.1 N 8-HYDROXYQUINOLINE USING α-NAPTHOFLAVONE INDICATOR

ml 0.1 N 8-hydroxyquinoline (corrected)	ml 0.1 N $KBrO_3$ (Total)	ml 0.1 N Na_3AsO_3	ml 0.1 N $KBrO_3$ consumed by 8-hydroxyquinoline	ml 0.1 N $KBrO_3$ required by 8-hydroxyquinoline
10.20	18.20	8.00	10.20	10.20
10.20	20.23	10.00	10.23	10.20
15.30	22.33	7.00	15.33	15.30
17.85	22.80	5.00	17.80	17.85
25.50	30.53	5.00	25.53	25.50
25.50	35.55	10.00	25.55	25.50

taken and 0.1 N potassium bromate was added, a few ml at a time, until a permanent colour change was obtained. Excess of 0.1 N sodium arsenite was added and the solution titrated with 0.1 N potassium bromate.

The results, which were quite satisfactory, are included in Table V.

Fuchsin and *p*-ethochrysoidine were also tried, but were found unsuitable for reasons given earlier.

THE DETERMINATION OF ALUMINIUM

Solutions containing known amounts of aluminium were treated with 8-hydroxyquinoline according to the conventional procedure. The precipitates were dissolved in 10 ml of hot concentrated hydrochloric acid, 1 g of potassium bromide added, the solution diluted to 80 ml and 1.0 ml of α-naphthoflavone solution was added.

0.1 N potassium bromate was added a few ml at a time until a permanent brown-orange colour was obtained; a measured excess of 0.1 N sodium arsenite was then added. The solution was finally titrated with the 0.1 N potassium bromate. If the end-point is overshot more sodium arsenite may be added and the solution retitrated with potassium bromate*.

TABLE VI

THE DETERMINATION OF ALUMINIUM BY TITRATION OF THE 8-HYDROXYQUINOLATE WITH POTASSIUM BROMATE AND SODIUM ARSENITE USING α-NAPHTHOFLAVONE AS INDICATOR

Aluminium present (mg)	Aluminium found (mg)
0.80	0.80
2.10	2.13
2.28	2.29
2.28	2.29
4.00	4.03
4.50	4.50
5.50	5.48

DISCUSSION

The reversible indicators α-naphthoflavone, *p*-ethoxychrysoidine and fuchsin can be recommended for the titration of trivalent arsenic although α-naphthoflavone gives the sharpest end-point. Its one disadvantage is its high price (21/– per g) although 2 g is sufficient to make 1000 ml of indicator solution. Fuchsin has the advantage of being cheap but it has the disadvantage that the titration must be

---

[*] In order to avoid the addition of an excessive amount of 0.1 N potassium bromate, 5.5 mg of aluminium was the maximum amount determined. If larger amounts are to be determined, it may be necessary to add more of the indicator. The same acid concentration should be maintained.

References p. 588.

done at elevated temperatures. There is little to choose between fuchsin and *p*-ethoxychryosidine as regards sharpness of end-point. Their use in the titration of trivalent antimony was not examined. Apomorphine, which is not suitable for the titration of trivalent arsenic, can be used in the titration of trivalent antimony. The end-point is not very sharp and some practice is necessary before it can be determined accurately. However, satisfactory results may be obtained providing a sufficiently long interval is allowed between the addition of drops near the end-point. There does not appear to be any partial destruction of the indicator, for the end-point can be passed and re-passed several times without any noticeable effect.

For the titration of 8-hydroxyquinoline only α-naphthoflavone is satisfactory. Fuchsin and *p*-ethoxychrysoidine tend to be destroyed by the large excess of bromine always present in such titrations and when the modified titration procedure is used their end-points are partially obscured by the colour of the 8-hydroxyquinoline.

The modified titration procedure which has been developed for the titration of 8-hydroxyquinoline gives satisfactory results when applied to the determination of aluminium and can be recommended as an alternative to the conventional procedure.

Thanks are due to Miss KATHLEEN RAYNER AND Mr ALEXANDER McINTOSH for carrying out a considerable number of check titrations.

SUMMARY

A review has been given of reversible indicators for use in bromate titrations.

An examination has been made of four reversible indicators, α-naphthoflavone, *p*-ethoxychrysoidine, fuchsin and apomorphine. All four indicators are satisfactory, but α-naphthoflavone gives the sharpest end-points. Fuchsin and *p*-ethoxychrysoidine are gradually destroyed when the end-point is passed and re-passed several times. Apomorphine is only suitable for the titration of trivalent antimony and the end-point is the least sharp of all four indicators.

Only α-naphthoflavone is suitable for the titration of 8-hydroxyquinoline solutions. Although it is possible to titrate directly and even back-titrate with standard 8-hydroxyquinoline, the method is not suitable because of the slow reaction between bromine and 8-hydroxyquinoline. The titration can be carried out satisfactorily, however, by adding excess bromate, then excess arsenite and re-titrating with bromate. The other two indicators are not suitable for this purpose; in the direct titration they tend to be destroyed by prolonged contact with the excess bromine which is always present and, in any case, their colours are obscured by that of the 8-hydroxyquinoline so that the back-titration method is unsatisfactory.

Aluminium can be determined satisfactorily after precipitations as the 8-hydroxyquinolate by titration with bromate and arsenite using α-naphthoflavone as indicator.

RÉSUMÉ

L'auteur passe en revue les indicateurs réversibles utilisés pour le dosage des bromates. Il étudie en particulier les quatre indicateurs réversibles suivants: α-naphtoflavone, *p*-éthoxychrysoïdine, fuchsine et apomorphine. Tous les quatre sont bons, mais c'est l'α-naphtoflavone qui donne le virage le plus net. La fuchsine et la *p*-éthoxychrysoïdine s'altèrent après plusieurs

References p. 588.

virages. L'apomorphine convient seulement aux titrations de l'antimoine (III) et son virage est le moins net des quatre.

Seule la naphtoflavone convient à la titration des solutions d'hydroxy-8-quinoléine. Bien qu'il soit possible d'effectuer un titrage direct, et même en retour, avec des solutions étalon d'hydroxyquinoléine, la méthode n'est pas satisfaisante en raison de la lenteur de la réaction entre le brome et l'hydroxyquinoléine. Ce dosage est possible, cependant, en ajoutant un excès de bromate, puis un excès d'arsénite et en retitrant avec le bromate. Les deux autres indicateurs ne peuvent pas servir dans ce cas; lors de la titration directe, ils ont tendance à s'altérer par contact prolongé avec l'excès de brome toujours présent et, dans tous les cas, leurs colorations sont gênées par celle de l'hydroxyquinoléine, ainsi la titration en retour n'est pas satisfaisante.

L'aluminium peut être dosé après précipitation comme hydroxy-8-quinoléate par titration au bromate et arsénite, en utilisant l'α-naphtoflavone comme indicateur.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde eine Übersicht über reversibele Indikatoren für Bromattitrationen gegeben. Vier reversibele Indikatoren, α-Naphthoflavon, p-Äthoxychrysoidin, Fuchsin und Apomorphin wurden untersucht. Alle vier Indikatoren sind befriedigend aber α-Naphthoflavon gibt die schärfsten Endpunkte. Fuchsin und p-Äthoxychrysoidin werden allmählich zerstört wenn der Endpunkt mehrmals überschritten wird. Apomorphin ist nur zur Titration von dreiwertigem Antimon geeignet und der Endpunkt ist hier von allen vier Indikatoren am wenigsten scharf.

Nur α-Naphthoflavon ist für die Titration von 8-Hydroxychinolinlösungen geeignet. Obwohl man direkt titrieren und sogar mit einer Standardlösung von 8-Hydroxychinolin zurücktitrieren kann, ist die Reaktion wegen der langsamen Reaktion zwischen Brom und 8-Hydroxychinolin nicht geeignet. Die Titration kann aber befriedigend ausgeführt werden, wenn man zuerst einen Überschuss von Bromat und dann einen Überschuss von Arsenit hinzufügt und mit Bromat zurücktitriert. Die anderen zwei Indikatoren sind für diesen Zweck nicht geeignet; bei direkter Titration werden sie durch den langen Kontakt mit dem überschüssigen Brom, das immer vorhanden ist, langsam zerstört und jedenfalls werden ihre Färbungen durch die des 8-Hydroxychinolins getrübt, sodass die Rücktitration nicht befriedigend verläuft.

Aluminium kann nach Fällung als 8-Hydroxychinolat durch Titration mit Brom und Arsenit in Gegenwart von α-Naphthoflavon als Indikator in befriedigender Weise bestimmt werden.

REFERENCES

[1] F. L. Hahn, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14 (1942) 571.
[2] L. Szebellédy and K. Schick, *Z. anal. Chem.*, 97 (1934) 186.
[3] L. Szebellédy and W. Madis, *Mikrochim. Acta*, 1 (1937) 226.
[4] L. Szebellédy and W. Madis, *Ibid.*, 3 (1938) 1.
[5] L. Szebellédy and K. Sik, *Z. anal. Chem.*, 108 (1937) 81.
[6] L. Szebellédy and W. Madis, *Ibid.*, 114 (1938–39) 197.
[7] L. Szebellédy and W. Madis, *Ibid.*, 116.
[8] F. L. Uzel, *Casopis Ceského Lékárnictva*, 15 (1935) 143.
[9] E. Schulek and P. Rozsa, *Z. anal. Chem.*, 116 (1939) 185.
[10] Z. G. Raykhinsteyn and T. V. Kocherigina, *J. Anal. Chem. Russ.*, 2 (1947) 173; *Analyst*, 73 (1948) 300.
[11] E. Schulek, *Z. anal. Chem.*, 102 (1935) 111.

Received January 8th, 1949

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XXVII. DOSAGE DU THORIUM*

par

Mme Thérèse Dupuis et Clément Duval
Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Gravimétriquement, on a proposé de doser le thorium après précipitation sous l'action des réactifs suivants:

- ammoniaque
- ammoniac
- eau oxygénée
- hexaméthylène tétramine
- tannin
- acide iodique
- acide sélénieux
- thiosulfate de sodium
- pyrophosphate de sodium
- acide oxalique
- acide fumarique
- acide sébacique
- acide *m*-nitrobenzoïque
- acide benzène sulfinique
- cupferron
- oxine
- ferron
- acide picrolonique

Nous avons étudié la pyrolyse de tous les composés formés en vue de fixer les limites de température pour le séchage ou la calcination et aussi pour savoir quelles étaient, parmi ces méthodes, celles qui pouvaient convenir pour le dosage automatique du thorium.

Nous avons dû laisser de côté la précipitation par l'hypophosphate de sodium (M. Koss[1]), qui n'est pas quantitative. D'ailleurs, A. Rosenheim[2], puis F. Hecht[3] avaient déjà condamné ce procédé.

Beck[4] indique que l'alizarine-3 sulfonate de sodium précipite le thorium, mais ne paraît pas avoir étudié le dosage. Il en est de même pour l'acide quinaldinique préconisé par O. Erämetsä[5], de l'acide gallique par A. C. Neish[6], de l'acide phénylarsinique par A. C. Rice, H. L. Fogg, C. James[7]. L'acide fluorhydrique précipite bien le thorium quantitativement, mais le précipité ne se prête pas à une filtration rapide. Sur deux études critiques modernes relatives à la séparation et au dosage du thorium, voir L. E. Kaufman[8], B. Jüstel[9].

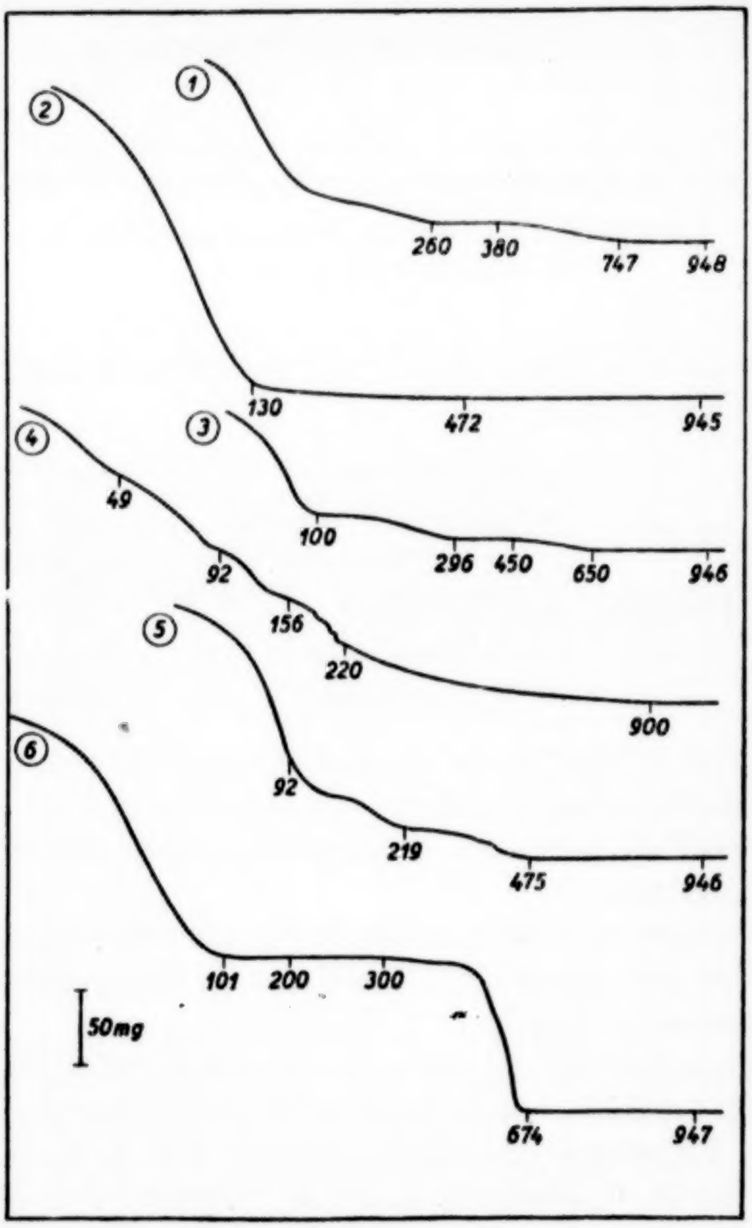
A. PRÉCIPITATION PAR L'AMMONIAQUE

L'obtention de l'hydroxyde de thorium colloïdal a lieu en maintenant pendant quelques heures, à 70°, au bain-marie, un mélange d'azotate de thorium et d'ammoniaque, p. ex., suivant la technique de E. Kroupa et F. Hecht[9]. Le produit obtenu est beaucoup plus long à filtrer que dans les deux cas suivants. Il perd de l'eau de mouillage et des sels ammoniacaux jusque vers 260° (Fig. 1). De cette température à 380° règne un palier horizontal qui correspond sensiblement à la

---

* Pour XXVI, voir Th. Dupuis et Cl. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 438.

Bibliographie p. 598.



Courbes de pyrolyse des dérivés du thorium.

Fig. 1. Hydroxyde par l'ammoniaque; Fig. 2. Id. par l'ammoniac; Fig. 3. Id. par l'eau oxygénée; Fig. 4. Id. par l'hexaméthylène tétramine; Fig. 5. Id. par le tannin; Fig. 6. Iodate.

composition $ThO_2.2H_2O$. Puis, on observe le départ de l'eau combinée jusqu'à 747°. A cette température commence la palier horizontal relatif à l'oxyde ThO_2. Comme dans le cas du gallium, la moindre trace de fer, dans l'oxyde résultant, produit un relèvement sensible du palier au-delà de 900°.

Bibliographie p. 598.

B. PRÉCIPITATION PAR L'AMMONIAC

En envoyant dans la solution aqueuse de nitrate de thorium à doser un lent courant d'air froid chargé de gaz ammoniac, suivant la technique de TROMBE[10], on obtient dès p_H 3.0 un précipité quantitatif, se rassemblant vite, filtrable immédiatement quand on a atteint p_H 6.0. La courbe enregistrée avec le produit obtenu qui n'est pas gélatineux est beaucoup plus simple que la précédente (Fig. 2). Vers 130°, on observe un brusque changement de direction dans la courbe de déshydratation et pour une composition s'accordant bien avec $ThO_2.2\,H_2O$, mais il n'y a aucun palier. A 472°, la déshydratation est terminée; le palier correspondant à la thorine commence alors. L'application de la méthode de TROMBE donne donc, comme nous avons déjà eu l'occasion de le dire à propos de l'aluminium, du gallium, de l'uranium et du chrome, un hydroxyde relativement pur, facilement filtrable et donnant un oxyde à poids constant pour une température relativement basse.

C. PRÉCIPITATION PAR L'EAU OXYGÉNÉE

Suivant la technique de DENIS ET KORTRIGHT[14] et les indications de WYROUBOFF ET VERNEUIL[11], de BENZ[12], nous avons réalisé, avec le nitrate de thorium et l'eau oxygénée à 2.5%, un précipité blanc, colloïdal, mais aisément filtrable. Celui-ci, par chauffage, perd l'eau qui le mouille (Fig. 3); la courbe présente alors vers 100° un changement brusque de direction avec amorce de palier sensiblement horizontal pendant une vingtaine de degrés. Le corps résultant suivant ce palier a un poids moléculaire de 419–420 qui s'accorde avec la formule $ThO_2.3\,H_2O_2.3H_2O$. On ne peut observer aucun indice de l'existence des corps comme $Th(O_2H)_4$, $Th(O_2H)_2(OH)_2$, $Th(O_2H)(OH)_3$ antérieurement signalés. La déshydratation, plus profonde, du corps peroxydé annoncé, conduit entre 296° et 450°, à l'hydroxyde $ThO_2.2\,H_2O$, suivant un palier à peu près horizontal. Enfin, ce dernier se déshydrate à son tour et, dès 650°, apparaît l'oxyde anhydre ThO_2.

D. PRÉCIPITATION PAR L'HEXAMÉTHYLÈNE TÉTRAMINE

Cette méthode, qui sert surtout à séparer le thorium du cérium, conduit à un précipité blanc renfermant le précipitant organique; la technique suivie est celle d'ISMAIL ET HARWOOD[13]. La courbe enregistrée (Fig. 4) est décroissante jusque vers 900° sans présenter aucun indice de corps transitoire. La matière organique retenue s'échappe d'une manière discontinue entre 180° et 200°.

E. PRÉCIPITATION PAR LE TANNIN

Le mode opératoire suivi, identique à celui de la précipitation de la zircone, est celui de NEISH[6] ou de SCHOELLER[15]. Le colloïde mixte obtenu conduit, par chauffage, à une courbe décroissante et accidentée jusqu'à 475°; après quoi, s'observe le palier horizontal relatif à la thorine (Fig. 5).

F. PRÉCIPITATION PAR L'ACIDE IODIQUE

Nous avons effectué la précipitation, en milieu très acide suivant les données de R. J. MEYER ET SPETER[16] et de R. J. MEYER[16]. Fort peu de chimistes utilisent cet iodate en gravimétrie; ils préfèrent en doser l'iode par volumétrie ou le chauffer avec l'ammoniaque et peser la thorine résultante. CHERNIKHOV ET USPENKAYA[32] ont indiqué la formule compliquée $4(IO_3)_4Th.IO_3K.18H_2O$ pour le précipité; cependant, notre analyse est plutôt en accord avec celle d'un mémoire récent de MOELLER ET FRITZ[33]. Il s'agit de l'iodate normal $(IO_3)_4Th$, instable d'ailleurs et facilement hydrolysé au cours du lavage. La courbe tracée (Fig. 6) indique un rapide départ d'eau jusqu'au voisinage de 100°; l'iodate anhydre est à poids à peu près constant entre 200 et 300°; après quoi, s'observe un départ d'iode et d'oxygène; le résidu est de la thorine exempte d'iode, ainsi que nous l'avons vérifié, formée dès 674°; on peut peser après chauffage entre cette température et 947°. Le procédé nous paraît peu intéressant pour le dosage gravimétrique, puisque l'on ne profite pas de l'avantage du poids atomique relativement élevé de l'iode. Il faut garder à cette méthode son caractère, précieux d'ailleurs, de procédé de séparation.

G. PRÉCIPITATION PAR L'ACIDE SÉLÉNIEUX

En suivant les indications de KOT'A[17], on forme un précipité blanc qui perd du poids jusqu'à 946°, température à laquelle apparaît seulement la thorine (Fig. 7). Il n'est pas permis d'observer un palier à 150° où KOT'A recommande de sécher le sélénite.

H. PRÉCIPITATION PAR UN THIOSULFATE

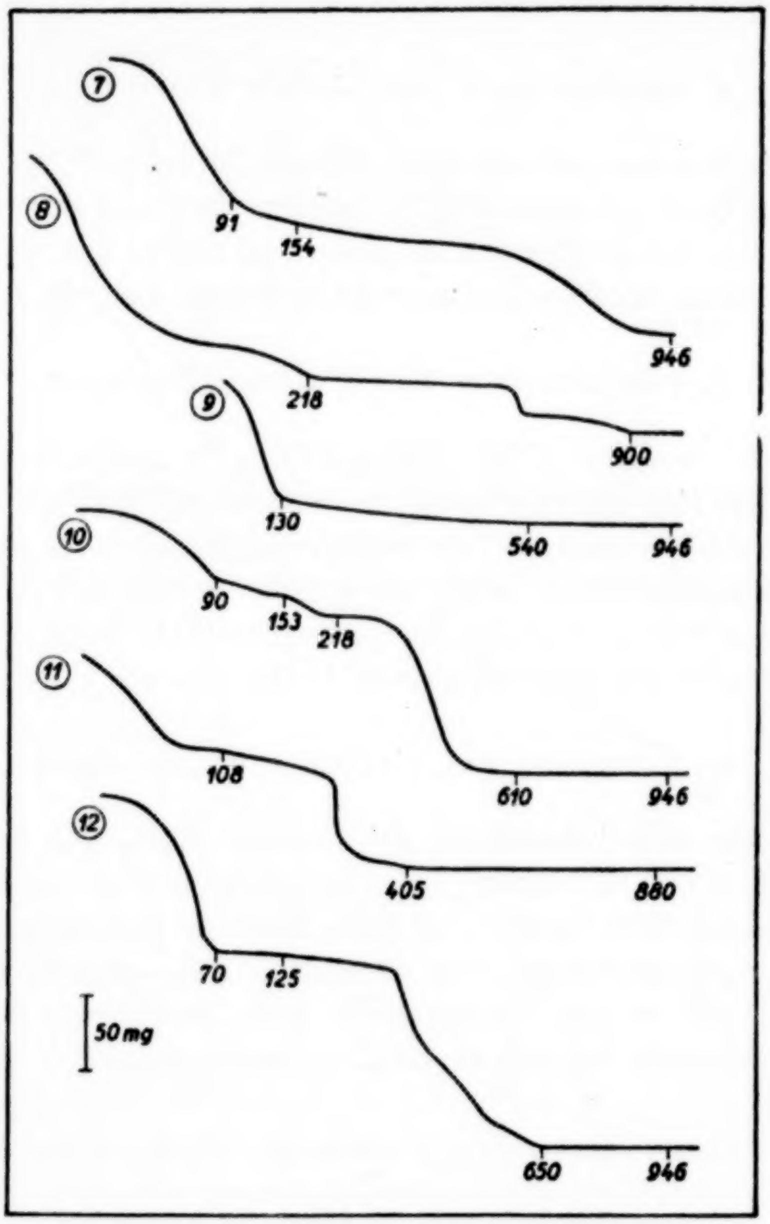
Le mode opératoire adopté est celui de CHYDENIUS[18] avec les indications complémentaires de HINTZ ET WEBER[19], DROSSBACH[20], HAUSER ET WIRTH[21]. Même filtré sur verre poreux No. 4, le liquide de lavage est trouble; le précipité formé retient du soufre; il donne naissance à une courbe décroissante jusqu'à 900°, où commence le domaine de la thorine (Fig. 8). L'interprétation de la courbe est difficile en raison de la teneur variable du précipité en impuretés. La méthode peut être considérée seulement comme séparation du thorium et des métaux de terres rares, quoique l'on connaisse maintenant des procédés plus parfaits.

I. PRÉCIPITATION PAR UN PYROPHOSPHATE

Le précipité de pyrophosphate de thorium P_2O_7Th est formé suivant CARNEY ET CAMPBELL[22]. Sa dessication par la chaleur donne une courbe extrêmement

Bibliographie p. 598.

simple; jusqu'à 130°, l'eau d'imbibition s'échappe; on voit alors un changement brusque dans l'allure de la courbe et l'eau retenue est évacuée lentement jusqu'à 540°. Après quoi, nous avons le palier horizontal du pyrophosphate anhydre. Jusqu'à 946°, on n'observe pas de perte de phosphore comme semblent le croire les auteurs de la méthode (Fig. 9).



Courbes de pyrolyse des dérivés du thorium.
Fig. 7. Sélénite; Fig. 8. Thiosulfate; Fig. 9. Pyrophosphate; Fig. 10. Oxalate; Fig. 11. Fumarate; Fig. 12. Sébacate.

J. PRÉCIPITATION PAR L'ACIDE OXALIQUE

La précipitation a été conduite suivant les données de HECHT ET KRAFFT-EBING[24]; le mode opératoire est donné pour la microanalyse dans le traité de HECHT ET DONAU, p. 210. L'oxalate précipité a une teneur en eau variable.

Vers 90°, on observe sur la courbe de pyrolyse (Fig. 10) une brisure correspondant au dihydrate. Vers 153°, un court palier s'accorde avec la composition $(C_2O_4)_2Th.1{,}5H_2O$. Il est difficile d'observer (et, par suite, de peser) le produit anhydre. A peine formé, il perd l'oxyde de carbone et le gaz carbonique et, à partir de 610°, commence le palier horizontal satisfaisant à la thorine. La température de 950° indiquée dans le mémoire est trop restrictive.

K. PRÉCIPITATION PAR L'ACIDE FUMARIQUE

Le fumarate de thorium est précipité suivant METZGER[25], mais en milieu pas trop acide. La courbe de pyrolyse (Fig. 11) montre une singularité. Après destruction du sel anhydre qui n'offre pas de palier, on arrive à 405° seulement, à un palier horizontal, dont l'ordonnée s'accorde bien avec l'oxyde ThO_2.

L. PRÉCIPITATION PAR L'ACIDE SÉBACIQUE

Le sébacate de thorium $(COO\text{–}(CH_2)_8\text{–}COO)_2Th$, préparé comme l'indique KAUFMAN[26], se filtre très vite et se présente anhydre entre 70° et 125°. Il se détruit alors suivant un mécanisme que l'on devine compliqué et la thorine est formée intégralement au-dessus de 650°. C'est une excellente méthode de dosage (Fig. 12). Nous proposons surtout, en vue du dosage automatique de se servir du palier du sel anhydre. Le coefficient analytique pour le thorium est alors 0.3670.

M. PRÉCIPITATION PAR L'ACIDE *m*-NITROBENZOÏQUE

La formation du *m*-nitrobenzoate de thorium $(C_6H_4.NO_2.CO_2)_4Th$ se réalise suivant les prescriptions de NEISH[6]. La courbe tracée (Fig. 13) montre que le sel anhydre peut exister de 70° à 153°, ce qui permet de le proposer pour un dosage automatique. Chauffé davantage, il se décompose avec explosion et, parfois, avec projections entre 300° et 305°. A partir de 413°, on observe un nouveau palier horizontal se maintenant au-delà de 947° et correspondant à la thorine.

N. PRÉCIPITATION PAR L'ACIDE BENZÈNE SULFINIQUE

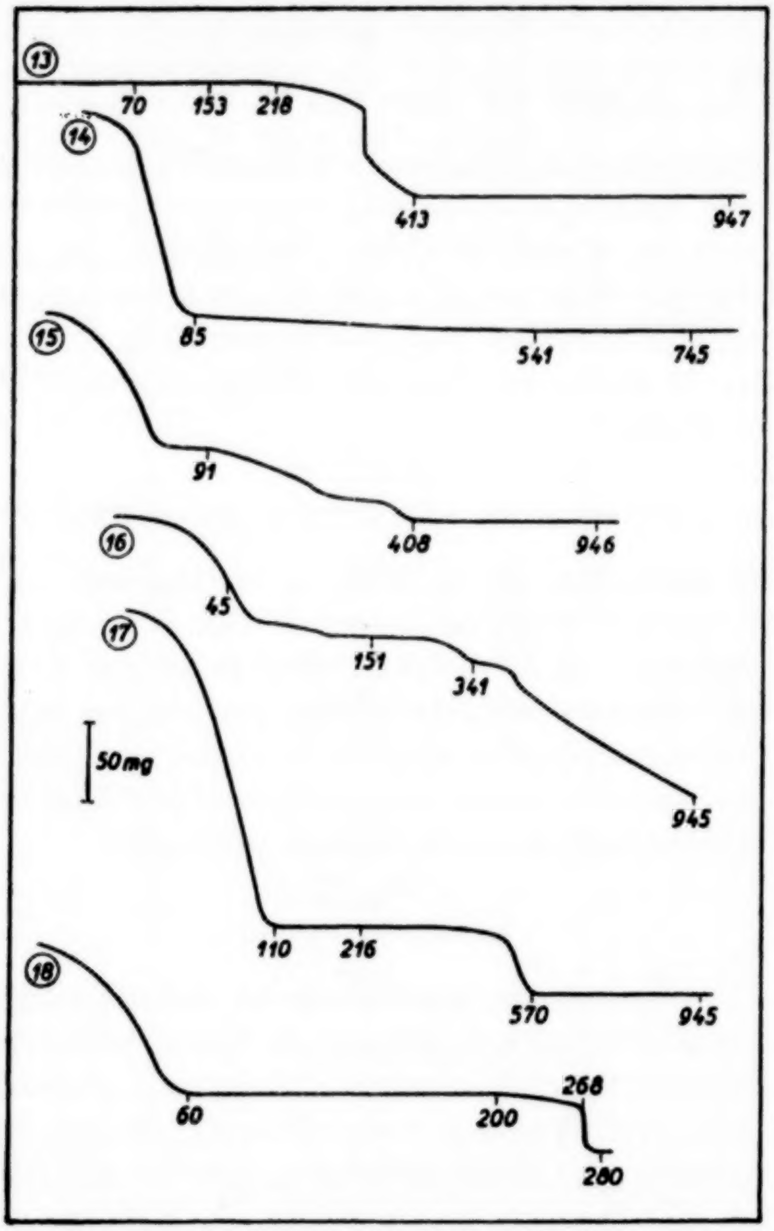
La préparation du benzène sulfinate de thorium est faite d'après les recherches non publiées de FEIGL, HECHT ET KORRISCH[28]. La courbe tracée (Fig. 14) est décroissante jusqu'à 541°, où commence le palier horizontal de la thorine. On n'observe pas de palier pour le dérivé anhydre, mais seulement un changement brusque de direction vers 85°, quand la plus grande partie de l'eau de mouillage est évacuée.

Les courbes enregistrées avec le *p*-chlorobenzène sulfinate de thorium ne nous ont pas donné satisfaction. Le réactif est trop fragile pour conduire à des résultats quantitatifs.

Bibliographie p. 598.

O. PRÉCIPITATION PAR LE CUPFERRON

La précipitation du cupferronate de thorium résulte des travaux de THORNTON[29]; à condition de ne pas mettre trop d'acide sulfurique, on obtient un produit qui se filtre bien et ne colle pas aux parois des vases. Le corps anhydre n'est pas stable; il est difficile de l'obtenir avec la formule théorique $[C_6H_5NO(NO)]_4Th$; on arrive toujours à un produit de poids moléculaire inférieur, même si la dessication s'est faite à l'air libre. L'inflexion presque horizontale observée vers 91° ne correspond pas au corps anhydre, car une explosion s'est déjà manifestée vers 60° avec dégagement gazeux. A 408°, commence un palier horizontal s'étendant au-delà de 946° et correspondant à la thorine (Fig. 15).



Courbes de pyrolyse des dérivés du thorium.
Fig. 13. *m*-Nitrobenzoate; Fig. 14. Benzène sulfinate; Fig. 15. Cupferronate; Fig. 16. Oxinate; Fig. 17. Ferronate; Fig. 18. Picrolonate.

Bibliographie p. 598.

P. PRÉCIPITATION PAR L'OXINE

La courbe inscrite (Fig. 16) pour l'oxinate de thorium préparé suivant HECHT ET EHRMANN[30] ne montre nulle part, entre 20° et 945°, un palier horizontal (différence avec l'uranium); la courbe est sans cesse décroissante. Il faut donc accepter cette méthode de dosage sous toutes réserves.

Q. PRÉCIPITATION PAR LE FERRON

La séparation du thorium et son dosage peuvent s'effectuer avec le ferron ou lorétine (acide iodo-7 hydroxy-8 quinoléine sulfonique-5) en suivant scrupuleusement les indications de RYAN, DONNELL, BEAMISH[31]. Le précipité anhydre, d'après la courbe inscrite (Fig. 17) est stable de 110 à 216°; au-dessus, la matière organique disparaît et l'on arrive quantitativement à la thorine à 570°. Malgré sa difficulté relative de réalisation, nous proposons cette méthode pour le dosage automatique du thorium.

R. PRÉCIPITATION PAR L'ACIDE PICROLONIQUE

La méthode de formation du picrolonate de thorium suivant HECHT ET EHRMANN[30], décrite dans le traité de HECHT ET DONAU, p. 212, nous a donné un produit anhydre entre 60° et 200°. L'explosion se produit brusquement à 268° par chauffage lent (3ème vitesse). Le résidu qui n'a pas sauté par-dessus les bords du creuset est un mélange de thorine et de charbon (Fig. 18). La méthode pourrait être proposée pour le dosage automatique, si ce n'était la rareté du réactif. La méthode à l'acide sébacique est cependant préférable.

REMERCIEMENTS

Au cours de cette longue étude, nous avons été amicalement aidés et soutenus par diverses personnalités qui ont préparé ou fourni bénévolement des réactifs introuvables présentement dans le commerce. Nous nous plaisons à remercier tout particulièrement MM. P. E. WENGER, doyen de la Faculté des Sciences de Genève, C. DUFRAISSE, professeur au Collège de France, membre de l'Institut, R. DULOU, chef de travaux à l'Ecole normale supérieure, A. ETIENNE, sous-directeur au Collège de France, KOLBE, de la société "La Quinoléine", Aubervilliers, E. CATTELAIN, assistant à la Faculté de Pharmacie de Paris, P. RUMPF, maître de recherches au C.N.R.S. et P. CHABRIER, chargé de recherches au C.N.R.S.

RÉSUMÉ

Au cours du séchage ou de la calcination des précipités servant à doser pondéralement le *thorium*, il faut respecter les températures mentionnées ci-dessus pour peser d'une manière précise les corps correspondants.

De tous les dosages automatiques du thorium qu'ils ont étudiés, les auteurs donnent la première place à la méthode au sébacate.

Bibliographie p. 598.

SUMMARY

In the course of the drying or calcination of precipitates serving for the gravimetric determination of thorium, it is necessary to employ certain temperatures in order to obtain an accurate weight of the corresponding bodies (see Table).

Of all the methods for the automatic determination of thorium which they have studied, the authors give preference to the method using sebacic acid.

ZUSAMMENFASSUNG

Beim Trocknen oder beim Kalzinieren der Niederschläge, welche zur gravimetrischen Bestimmung des Thoriums dienen, muss man bestimmte Temperaturgrenzen einhalten, um die entsprechenden Körper richtig zu wägen (siehe Tabelle).

Von allen untersuchten automatischen Thoriumbestimmungen geben die Verfasser der Korksäure-methode den Vorrang.

TABLE RECAPITULATIF

RÉACTIF PRÉCIPITANT PRECIPITATING REAGENT FÄLLUNGSMITTEL	FORME DE PESÉE FORM IN WHICH WEIGHED BESTIMMUNG ALS	LIMITES DE TEMPÉRATURE TEMPERATURE LIMITS TEMPERATURGRENZEN (° C)
Ammoniaque Ammonia (NH_4OH) Ammoniumhydroxyd	$ThO_2 \cdot 2\,H_2O$ ThO_2	260–380 > 747
Ammoniac Ammonia (NH_3) Ammoniakgas	ThO_2	> 472
Eau oxygénée Hydrogen peroxide Wasserstoffsuperoxyd	$ThO_2 \cdot 2\,H_2O$ ThO_2	296–450 > 650
Hexaméthylène tétramine Hexamethylen tetramine Urotropin	ThO_2	> 900
Tannin	ThO_2	> 475
Acide iodique Iodic acid Jodsäure	$(IO_3)_4Th$ ThO_2	200–300 > 674
Acide sélénieux Selenious acid Selenige Säure	ThO_2	> 946
Thiosulfate de sodium Sodium thiosulphate Natriumthiosulfat	ThO_2	> 900
Pyrophosphate de sodium Sodium pyrophosphate Natriumpyrophosphat	P_2O_7Th	540–946
Acide oxalique Oxalic acid Oxalsäure	ThO_2	> 610
Acide fumarique Fumaric acid Fumarsäure	ThO_2	> 405
Acide sébacique Sebacic acid Sebazinsäure	$[COO-(CH_2)_8-COO]_2Th$ ThO_2	70–125 > 650
Acide *m*-nitrobenzoïque *m*-Nitrobenzoic acid *m*-Nitrobenzoesäure	$[C_6H_4(NO_2)-COO]_4Th$ ThO_2	70–153 > 413

Bibliographie p. 598.

RÉACTIF PRÉCIPITANT PRECIPITATING REAGENT FÄLLUNGSMITTEL	FORME DE PESÉE FORM IN WHICH WEIGHED BESTIMMUNG ALS	LIMITES DE TEMPÉRATURE TEMPERATURE LIMITS TEMPERATURGRENZEN (° C)
Acide benzène sulfinique Benzene sulphinic acid Benzolsulfinsäure	ThO_2	> 541
Cupferron	ThO_2	> 408
Oxine	ThO_2	> 950
Lorétine (ferron)	$(C_9H_4OSO_3NI)_2Th$	110–216
Lorétine (ferron)	ThO_2	> 570
Acide picrolonique Picrolonic acid Pikrolonsäure	$(C_{10}H_7N_4O_5)_4Th$	60–200

BIBLIOGRAPHIE

[1] M. Koss, *Chem. Ztg*, 36 (1912) 686.

[2] A. Rosenheim, *Chem. Ztg*, 36 (1912) 821.

[3] F. Hecht, *Z. anal. Chem.*, 75 (1929) 28.

[4] G. Beck, *Mikrochemie*, 27 (1939) 47.

[5] O. Erämetsä, *Suomen Kemistilehti*, 17B (1944) 30; *C.A.*, 40 (1946) 7047.

[6] A. C. Neish, *J. Am. Chem. Soc.*, 26 (1904) 780.

[7] A. C. Rice, H. L. Fogg et C. James, *J. Am. Chem. Soc.*, 48 (1926) 895.

[8] L. E. Kaufman, *Trav. inst. état radium* (*URSS*), 4 (1938) 313.

[9] E. Kroupa et F. Hecht, dans Hecht et Donau, *Anorganische Mikrogewichtsanalyse*, Springer, Wien 1940.

[10] F. Trombe, *Compt. rend.*, 275 (1942) 539; 216 (1943) 888; 225 (1947) 1156.

[11] G. N. Wyrouboff et A. Verneuil, *Compt. rend.*, 126 (1898) 340.

[12] E. Benz, *Chem. Ztg*, 15 (1902) 297.

[13] A. M. Ismail et N. F. Harwood, *Analyst*, 62 (1937) 185.

[14] L. M. Denis et F. L. Kortright, *Z. anorg. Chem.*, 6 (1894) 35; 13 (1897) 412.

[15] W. R. Schoeller et H. W. Webb, *Analyst*, 54 (1929) 704.

[16] R. J. Meyer et M. Speter, *Chem. Ztg*, 35 (1910) 306; R. J. Meyer, *Z. anorg. Chem.*, 71 (1911) 65.

[17] J. Kot'a, *Chem. Listy*, 27 (1933) 79, 100, 128, 150, 194.

[18] J. J. Chydenius, *Pogg. Ann.*, 119 (1863) 46.

[19] E. Hintz et H. Weber, *Z. anal. Chem.*, 36 (1897) 27.

[20] G. P. Drossbach, *Z. angew. Chem.*, 14 (1901) 655.

[21] O. Hauser et F. Wirth, *Z. angew. Chem.*, 22 (1909) 484.

[22] R. J. Carney et E. D. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, 36 (1914) 1136.

[23] L. E. Kaufman, *J. Applied Chem.*, (*URSS*), 9 (1936) 918; *C.A.*, 30 (1936) 8068.

[24] F. Hecht et H. Krafft-Ebing, *Mikrochemie*, 15 (1934) 43.

[25] F. J. Metzger, *J. Am. Chem. Soc.*, 24 (1902) 275 et 916.

[26] L. E. Kaufman, *J. Applied Chem.* (*URSS*), 8 (1935) 1520.

[27] A. Kolbe et H. Ahrle, *Z. angew. Chem.*, 18 (1905) 92.

[28] F. Feigl, F. Hecht et F. Korrisch, *Recherches inédites citées par* Hecht et Donau, *Anorganische Mikrogewichtsanalyse*, Springer, Wien, p. 214.

[29] W. M. Thornton Jr, *Am. J. Sci.*, 42 (1916, 151; *C.A.*, 10 (1916) 2443.

[30] F. Hecht et W. Ehrmann, *Z anal. Chem.*, 100 (1935) 98.

[31] D. E. Ryan, W. J. McDonnell et F. E. Beamish, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 416.

[32] Y. A. Chernikhov et T. A. Uspenkaya, *Compt. rend. acad. sci. URSS*, 28 (1940) 800; *Zavodskaya Lab.*, 9 (1940) 276.

[33] T. Moeller et N. D. Fritz, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 1055.

Reçu le 17 février 1949

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XXVIII. DOSAGE DU MANGANÈSE*

par

MME THÉRÈSE DUPUIS, MM. JEAN BESSON ET CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B. Sorbonne, Paris (France)

En suivant notre technique habituelle, nous avons obtenu la courbe de pyrolyse des divers précipités qui ont été proposés pour le dosage gravimétrique du manganèse, à savoir:

l'hydroxyde manganeux,
le peroxyde hydraté,
l'iodate,
le sulfure,
le sulfate,
le phosphate ammoniaco-manganeux.
le carbonate,
l'oxalate,
l'anthranilate,
l'oxinate,
le thiocyanate tétrapyridiné,

Le sulfate, l'oxalate, l'anthranilate et l'oxinate peuvent convenir au dosage automatique du manganèse.

A. HYDROXYDE MANGANEUX

Suivant R. FRESENIUS[1], l'hydroxyde manganeux, partiellement oxydé, précipite à partir du sulfate et de la potasse en léger excès. La courbe de la Fig. 1 change naturellement de forme suivant la quantité d'eau retenue par le produit et son état d'oxydation, mais il faut remarquer que l'hydroxyde manganeux est capable de donner l'oxyde MnO par déshydratation lorsqu'on le chauffe dans l'air. Sur l'un de nos enregistrements, cet oxyde se maintient de 436 à 610°; après quoi, se manifeste une remontée lente de la courbe, mais sans passage par l'oxyde Mn_2O_3, on arrive à l'oxyde salin Mn_3O_4, entre 946° et 1000°. C'est cette dernière température qu'il conviendra d'adopter pour le séchage à poids constant.

Il ne saurait être question d'appliquer au manganèse la technique de TROMBE avec un courant d'air ou de gaz inerte chargé de gaz ammoniac, puisque la précipitation d'hydroxyde manganeux est incomplète en présence de cations NH_4^+.

---

* Pour XXVII, voir T. DUPUIS ET C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 589.

Bibliographie p. 604/605.

B. BIOXYDE HYDRATÉ

Nous avons précipité le peroxyde de manganèse par tous les procédés indiqués jusqu'ici dans la littérature chimique. Les courbes provenant de la pyrolyse de ces corps sont très semblables. Sur aucune d'elles, il n'a été possible de mettre en évidence ni l'hydrate $MnO_2.H_2O$, ni le peroxyde MnO_2 ni l'oxyde Mn_2O_3. On peut seulement dire que si l'oxyde MnO_2 ne fournit aucun palier horizontal, il apparaît un changement de direction vers 100° quand l'eau retenue ou combinée a disparu. La courbe de la Fig. 2 relative à l'action du permanganate de potassium sur un sel manganeux, sert de modèle; les autres ne sont pas reproduites; elles sont analogues quant à la forme. Les températures, au-dessus desquelles il faut maintenir les précipités pour pouvoir peser en oxyde Mn_3O_4, sont fournies dans le tableau suivant:

AGENT PRÉCIPITANT	RÉFÉRENCE	TEMPÉRATURE MINIMUM
Permanganate de potassium	2	600°
Ammoniaque + Eau oxygénée	3	622°
Chlorate de potassium	4	475°
Brome + Oxyde jaune de mercure	5	610°
Persulfate de potassium	6	608°
Hypochlorite de sodium	7	611°
Brome + Carbonate de potassium	8	606°
Brome + Ammoniaque	9	538°
Brome + Acétate de sodium	10	538°
Electrolyse du sulfate manganeux		
en présence d'alun de chrome	11	456°
en présence d'acide sulfurique	12	456°

Comme on le voit sur la courbe et d'après le tableau, il n'est pas question d'oxyde manganique Mn_2O_3 se transformant en oxyde salin vers 950°. Ce dernier apparaît en moyenne vers 600°, sauf lorsqu'il provient d'un dépôt à l'anode. Nous avons déjà indiqué dans la note 13 de cette série, une différence notable entre les oxydes de thallium électrolytique et chimique.

Parmi les courbes auxiliaires que nous avons dû tracer pour cette étude sur le manganèse, signalons celle du corps préparé par ROLLET[13] avec l'aide d'un courant alternatif et au contact d'un sel de nickel. Elle est tout à fait analogue aux précédentes; nous n'avons pas observé nettement de palier horizontal pour la composition présumée d'un acide manganeux. Si ROLLET indique 400° pour la transformation en oxyde salin, notre courbe fournit nettement 476° pour le commencement du palier horizontal relatif à l'oxyde salin.

C. IODATE DE MANGANÈSE

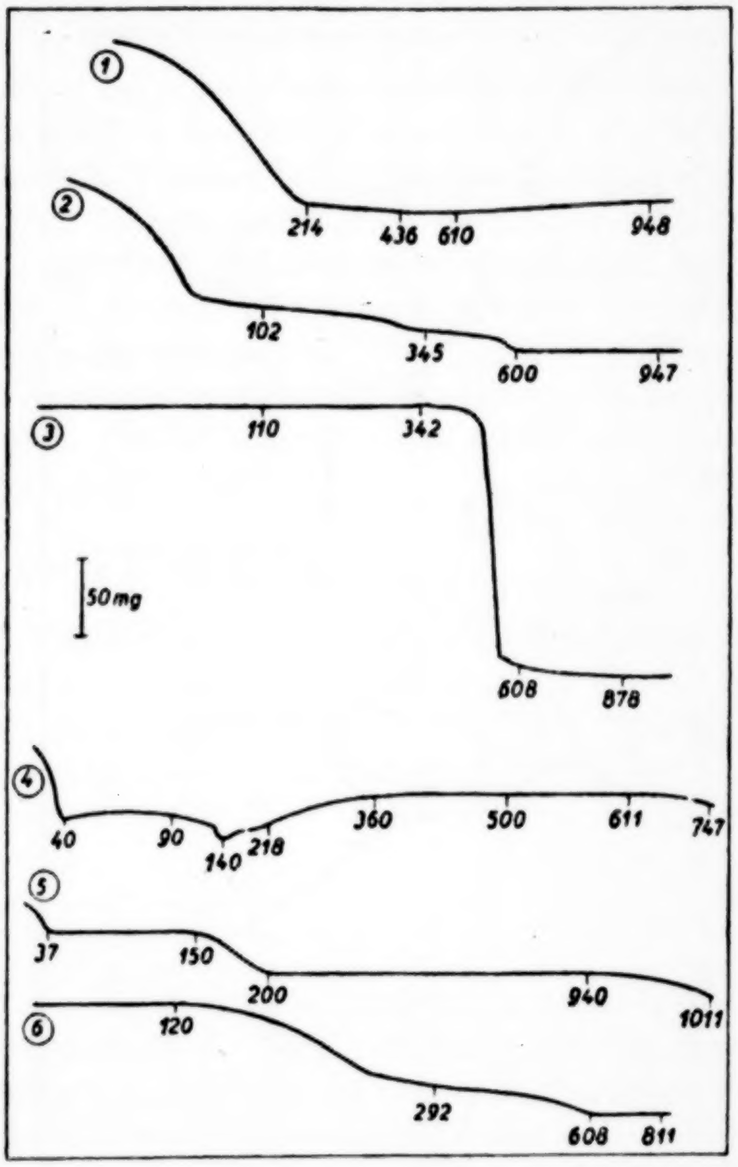
Le produit anhydre $(IO_3)_2Mn$ se prépare d'après les indications de S. MINOVICI

Bibliographie p. 604/605.

ET C. KOLLO[14] et se lave avec l'alcool à 95%. La courbe enregistrée (Fig. 3) rappelle tout à fait celle des iodates alcalino-terreux et des divers bromates. Depuis la température ordinaire jusqu'à 342°, cet iodate gagne lentement du poids; nous savons que ce phénomène, général chez les oxydants, est dû à un gain d'oxygène d'autant plus grand que la surface de contact avec l'air est plus étendue. Le gain atteint 4 mg (sur 216 mg d'iodate) à 342°. A 100°, où les auteurs proposent de faire le séchage, l'augmentation de poids n'est guère qu'un milligramme. La montée lente de cette courbe nous empêche de la proposer pour un dosage automatique. La destruction de l'iodate, puis du periodate transitoire, est achevée à 878°, température audessus de laquelle on observe la présence de l'oxyde Mn_3O_4.

D. SULFURE

La précipitation du manganèse en sulfure rose s'effectue par le sulfure d'ammonium et en milieu ammoniacal. La courbe tracée (Fig. 4) réalisée avec 273 mg de produit initial, accuse un rapide départ d'eau de mouillage jusqu'à 40°; le poids du sulfure reste à peu près constant jusqu'à 100°, puis, peu à peu, du soufre disparaît pour donner d'une manière non quantitative, de l'oxyde MnO. Le minimum figuré à 140° se rapporte donc à un mélange SMn + OMn qui va s'oxyder dans la suite en $SO_4Mn + Mn_3O_4$, d'après un processus rapide de 154° à 360°, puis, suivant une marche très lente jusque vers 500°. Le sulfate anhydre reste alors stable pendant une centaine de degrés. A 747°, sa dissociation est avancée; on arrive finalement à l'oxyde salin Mn_3O_4 comme il est indiqué dans le paragraphe suivant (voir aussi Fig. 5).

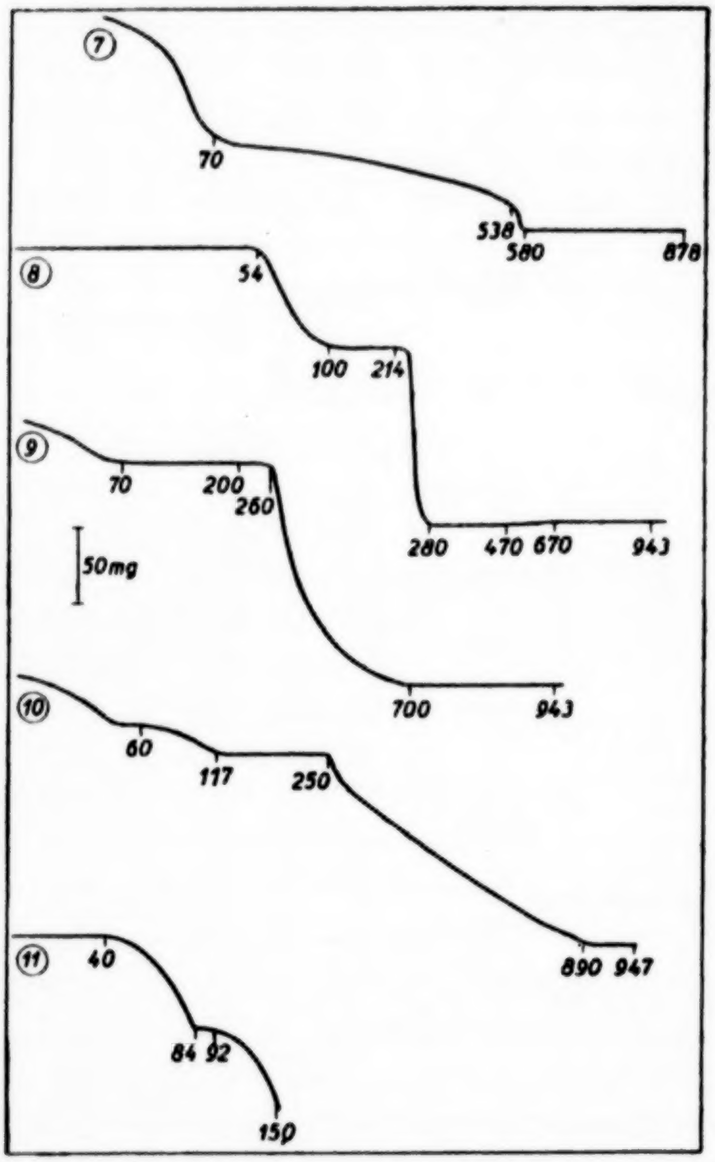


Courbes de pyrolyse des dérivés du manganèse. Fig. 1. Hydroxyde, Fig. 2. Peroxyde hydraté, Fig. 3. Iodate, Fig. 4. Sulfure, Fig. 5. Sulfate, Fig. 6. Phosphate ammoniacomanganeux

Bibliographie p. 604/605.

E. SULFATE

Le sulfate manganeux monohydraté est stable de 37° à 150°, comme l'indique le palier bien horizontal (Fig. 5), ce qui est en accord avec les données de I. Guareschi[16]. A 200°, la déshydratation est terminée et l'on observe alors un nouveau palier horizontal, celui du sulfate anhydre, stable entre 200° et 940°. La dissociation commence alors doucement et à 1011°, limite de notre expérience, nous obtenons un mélange de sulfate non décomposé et d'oxyde Mn_3O_4.



Courbes de pyrolyse des dérivés du manganèse. Fig. 7. Carbonate, Fig. 8. Oxalate, Fig. 9. Anthranilate, Fig. 10. Oxinate, Fig. 11. Thiocyanate de manganèse tétrapyridiné

F. PHOSPHATE AMMONIACOMANGANEUX

Le précipité de formule $PO_4MnNH_4 . H_2O$ s'obtient suivant la technique de R. Strebinger et J. Pollak[17]. La courbe de pyrolyse (Fig. 6) rappelle tout à fait celle du phosphate ammoniaco-magnésien. Le monohydrate est stable jusqu'à 120°. La technique recommandant de le sécher pendant 2 heures à 100° (Winkler[18]) est donc convenable. Commence alors la perte d'eau et d'ammoniac, puis vers 292°, la courbe présente un changement de direction; il y a apparition du phosphate PO_4HMn, peu stable, qui se transforme quantitativement en pyrophosphate $P_2O_7Mn_2$ à partir de 608°.

G. CARBONATE

On précipite, en analyse, le carbonate manganeux avec les carbonates de lithium, sodium, potassium, rubidium, césium, guanidinium. La courbe de la Fig. 7 est relative à la précipitation par le sel de potassium qui, d'après l'étude critique de A. Jilek et J. Lukas[19] conduit aux meilleurs résultats. La dissociation du pré-

Bibliographie p. 604/605.

cipité humide commence à 70° où s'observe une brisure dans la courbe (Fig. 7), L'oxyde salin est formé à partir de 580° après une chute brusque de la courbe depuis 538°. Il n'y a aucun indice de l'apparition de l'oxyde Mn_2O_3.

H. OXALATE

La précipitation s'effectue à partir d'une solution concentrée de sulfate manganeux traitée par l'oxalate de potassium en présence d'alcool à 96% et d'acide acétique (W. GIBBS[20], R. FRESENIUS[21], A. CLASSEN[22]). Le dihydrate précipité n'est stable que jusqu'à 54° (Fig. 8); il perd alors ses molécules d'eau jusqu'à 100°. De 100° à 214°, nous avons le domaine du sel anhydre avec palier sensiblement horizontal. La perte d'oxyde de carbone et de gaz carbonique se fait tout d'un coup sans donner naissance à un carbonate transitoire. Vers 280°, on arrive à l'oxyde MnO, stable, contre toute attente à cette température (comparez avec la Fig. 1) et qui gagne progressivement du poids pour se transformer en oxyde salin. Nous recommandons pour la pesée l'intervalle 670–943°.

I. ANTHRANILATE

Le précipité de formule $(C_7H_6O_2N)_2Mn$ s'obtient en suivant les indications de H. FUNK ET M. DEMMEL[23]. Chauffé, il perd l'eau qui l'imbibe, jusqu'à 70° et se montre ensuite anhydre et stable jusqu'aux environs de 200°. Un tel palier (Fig. 9) peut servir au dosage automatique du manganèse. L'anthranilate se décompose alors brusquement à 260° et, dès 700°, on est en présence de l'oxyde salin Mn_3O_4 à poids constant.

J. OXINATE

Entre les valeurs du p_H 5.7 et 10.0, on observe la précipitation du dihydrate $(C_9H_6ON)_2Mn.2H_2O$ suivant la méthode de K. NEELAKANTAM[25]. Ce dihydrate n'est stable que jusqu'à 60°; il perd progressivement son eau de cristallisation et, entre 117 et 250° s'étend le palier bien horizontal de l'oxinate anhydre. Il ne peut donc être question de peser le dihydrate après séchage à 110°; par contre, la pesée du complexe anhydre, après maintien à 155° est recommandable (Fig. 10).

Le palier du produit anhydre se prête au dosage automatique du manganèse; il est plus rigoureusement horizontal que celui du dihydrate.

En continuant le chauffage, on observe une destruction de matière organique avec perte de poids à peu près linéaire. Le résidu formé suivant le palier horizontal commençant à 890° ne correspond pas strictement à l'oxyde Mn_3O_4 comme l'avaient déjà constaté plusieurs auteurs.

K. THIOCYANATE DE MANGANÈSE TÉTRAPYRIDINÉ

Ce complexe de formule $(SCN)_2Mn(C_5H_5N)_4$ est dû à G. SPACU ET J. DICK[24] qui proposent de le sécher dans le dessicateur. Au-dessus de 40°, il commence à perdre du poids; on observe alors un départ de pyridine. Entre 84° et 92°, un court palier, cependant bien horizontal, traduit l'existence du complexe dipyridiné $(SCN)_2\,Mn(C_5H_5N)_2$ beaucoup moins robuste que celui de cadmium correspondant. Le départ de pyridine et de cyanogène s'observe alors à la fois. L'expérience est arrêtée à 150° quand la pyridine est complètement chassée (Fig. 11).

RÉSUMÉ

Les auteurs étudient les courbes de pyrolyse fournies par les précipités servant à doser le manganèse. Ils ne mettent en évidence ni le peroxyde MnO_2, ni l'acide manganeux MnO_3H_2, ni l'oxyde manganique Mn_2O_3. L'oxyde manganeux MnO est stable à température relativement élevée. Pour le dosage automatique, ils ne retiennent que les paliers fournis à basse température par le sulfate, l'oxalate, l'oxinate et l'anthranilate. Suivant le dosage envisagé, l'oxyde salin apparaît à des températures variées situées entre 456° et 1000°.

SUMMARY

The pyrolysis curves given by the precipitates used in the determination of manganese have been studied. The peroxide MnO_2, manganous acid H_2MnO_3, and manganic oxide Mn_2O_3, have not been considered. Manganous oxide, MnO, is stable at relatively high temperatures. For the automatic determination, only the steps shown at low temperatures by the sulphate, the oxalate, the oxinate and the anthranilate are recommended. According to the determination in question, the basic salt begins to form at various temperatures between 456° and 1000°.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser untersuchen die Pyrolysekurven der Niederschläge, die zur Bestimmung des Mangans dienen. Das Peroxyd MnO_2, die Mangansäure H_2MnO_3 und das Mangan(III)oxyd Mn_2O_3 werden nicht hervorgehoben. Das Mangan(II)oxyd MnO ist bei verhältnismässig hoher Temperatur stabil. Für die automatischen Bestimmungen werden nur die Stufen, welche das Sulfat, das Oxalat, das Oxinat und das Anthranilat bei niedriger Temperatur geben, empfohlen. Je nach der gewählten Bestimmung bildet sich das Oxyd Mn_3O_4 bei verschiedenen Temperaturen zwischen 456° und 1000°.

BIBLIOGRAPHIE

[1] R. Fresenius, *Z. anal. Chem.*, 11 (1872) 295.
[2] E. Donath, *Ber.*, 14 (1881) 982; *Z. anal. Chem.*, 22 (1883) 245.
[3] G. Rosenthal, *Z. anal. Chem.*, 17 (1878) 364.
[4] F. Beilstein, L. Jawein, *Ber.*, 12 (1879) 1528, 2096.
[5] J. Volhard, *Ann.*, 198 (1879) 360.
[6] L. Barzaghi, *Anais assoc. quím. Brasil*, 2 (1943) 187.
[7] E. Reichardt, *Z. anal. Chem.*, 5 (1866) 61.
[8] V. I. Petrashen, *C. A.*, 35 (1941) 1346.
[9] C. Meinecke, *Lehrbuch der chem. Analyse*, I, 492.
[10] V. Eggertz, *Z. anal. Chem.*, 7 (1868) 495.
[11] E. Wohlmann, *Z. anal. Chem.*, 89 (1932) 321.
[12] J. Besson, *Ann. chim.*, 2 (1947) 578.
[13] A. P. Rollet, *Compt. rend.*, 189 (1929) 34.
[14] S. Minovici, C. Kollo, *Chimie et Industrie*, 8 (1922) 499.
[15] R. Fresenius, *Z. anal. Chem.*, 11 (1872) 421.

[16] I. Guareschi, *Gazz. chim. ital.*, 49 (1919) 134.
[17] R. Strebinger, J. Pollak, *Mikrochemie*, 4 (1926) 16.
[18] R. Winkler, *Z. angew. Chem.*, 35 (1922) 234.
[19] A. Jilek, J. Lukas, *Collection Czechoslov. Chem. Comms*, 3 (1931) 187; *C.A.*, 25 (1931) 3267.
[20] W. Gibbs, *Am. J. Sci.*, 22 (1856) 214.
[21] R. Fresenius, *Z. anal. Chem.*, 11 (1872) 415.
[22] A. Classen, *Z. anal. Chem.*, 16 (1877) 315, 470.
[23] H. Funk, M. Demmel, *Z. anal. Chem.*, 96 (1934) 385.
[24] G. Spacu, J. Dick, *Bul. soc. stiinte Cluj*, 4 (1929) 431; *Z. anal. Chem.*, 74 (1928) 188.
[25] K. Neelakantam, *Current Sci. India*, 10 (1941) 21.

Reçu le 2 mars 1949

MICRODOSAGES DES COMPOSÉS CARACTÉRISTIQUES DE LA FERMENTATION BUTANEDIOLIQUE

par

M. HOOREMAN

Institut Pasteur, Service du Professeur M. LEMOIGNE;
et Laboratoire du Professeur G. CHARLOT. *Paris (France)*

La fermentation butanediolique présente un grand intérêt tant au point de vue industriel qu'au point de vue physiologique. Aussi avons-nous mis au point des méthodes nouvelles pour le dosage des composés caractéristiques de la fermentation:

Le 2–3 butanediol	CH_3-CHOH-CHOH-CH_3
L'acétoïne	CH_3-CO-CHOH-CH_3
Le diacétyle	CH_3-CO-CO-CH_3

Dans un chapitre initial, nous ferons d'abord un exposé critique des méthodes antérieurement proposées pour le dosage de ces composés; puis, nous donnerons le principe de nos méthodes, d'après lesquelles le dosage du butanediol se ramène à un dosage d'acétoïne, lequel se ramène à dosage de diacétyle, lequel enfin se ramène à un dosage de diméthylglyoxime. A la suite de ce chapitre initial, nous aurons par conséquent 4 chapitres distincts, consacrés respectivement au microdosage de la diméthylglyoxime, du diacétyle, de l'acétoïne et du butanediol.

Nos méthodes ont été spécialement établies pour l'étude des fermentations butanedioliques typiques. Mais elles sont aussi applicables, moyennant parfois certaines modifications, à l'étude de la plupart des nombreux milieux biologiques qui contiennent en petites quantités les composés caractéristiques de la fermentation, ainsi qu'à l'étude de certaines réactions de chimie organique au cours desquelles ces composés sont susceptibles d'être formés[1].

FONDEMENT DE NOS MÉTHODES

I. EXPOSÉ CRITIQUE DES MÉTHODES ANTÉRIEURES

De nombreuses publications sont partiellement ou totalement consacrées au dosage du diacétyle, de l'acétoïne et du butanediol; dans cet exposé nous signalerons seulement les principales d'entre elles.

I. DOSAGE DU DIACÉTYLE

A. Méthodes fondées sur la transformation du diacétyle en diméthylglyoxime

Par action d'un excès d'hydroxylamine, le diacétyle est transformé en diméthylglyoxime[2, 3] qui est dosée grâce aux combinaisons colorées qu'elle donne avec différents cations: Ni (II), Ni (IV), Fe (II), ou avec l'urée en milieu acide.

Bibliographie p. 626/627.

En présence de Ni (II), la diméthylglyoxime donne quantitativement en milieu faiblement alcalin de la diméthylglyoxime nickéleuse, précipité rose insoluble[4], utilisé pour la caractérisation et le dosage, soit du nickel, soit du diacétyle[3, 5]. Il s'agit là de dosages gravimétriques, spécifiques, précis, mais assez longs et peu sensibles. Par dissolution de la diméthylglyoxime nickéleuse dans le chloroforme[6], la pyridine[7], ces dosages gravimétriques du diacétyle deviennent des dosages colorimétriques; ils sont alors plus sensibles, mais aussi plus longs.

Avec Ni (IV), la diméthylglyoxime donne en milieu alcalin de la diméthylglyoxime nickélique, complexe rouge soluble[8], utilisé pour le dosage, soit du nickel, soit du diacétyle[9, 10]. Mais les techniques relatives à ce dernier cas sont longues et délicates.

Avec Fe (II) la diméthylglyoxime donne en milieu ammoniacal une coloration rose rouge, utilisée pour le dosage du diacétyle[11]; il est nécessaire de pendre différentes précautions afin d'éviter la transformation partielle de Fe (II) en Fe (III).

Signalons enfin qu'on a utilisé récemment la coloration de la combinaison donnée en milieu acide par la diméthyglyoxime et l'urée, pour établir une méthode de dosage de diacétyle à 10 % près[12].

B. Méthodes fondées sur des réactions colorées du diacétyle

Pien *et coll*[13] utilisent la coloration jaune d'une quinoxaline résultant de la condensation du diacétyle avec la diaminobenzidine. La méthode qu'ils proposent est intéressante, mais a l'inconvénient d'exiger l'emploi de chlorhydrate de diaminobenzidine, réactif spécial qu'on ne trouve que difficilement ou qu'il faut préparer soi-même. Par ailleurs, la coloration jaune formée est peut-être moins spécifique du diacétyle que le précipité rose de diméthylglyoxime nickéleuse utilisé dans certaines des méthodes déjà signalées.

Divers auteurs et notamment **Westerfeld**[14] ont proposé des méthodes fondées sur des variantes de la réaction de **Voges-Proskauer**. Cette réaction, qui a été étudiée et améliorée à différentes reprises, s'effectue en effet à partir du diacétyle ou de l'acétoïne. Les méthodes proposées, très sensibles, ont toutefois l'inconvénient d'utiliser des colorations peu stables qui ne correspondent pas à la formation d'un composé défini. En outre, ici encore et de l'avis même de **Westerfeld**, la coloration formée est probablement moins spécifique du diacétyle que le précipité rose de diméthylglyoxime nickéleuse.

C. Méthodes diverses

D'autres méthodes, généralement moins avantageuses ou moins usuelles, ont encore été proposées. Nous signalerons en particulier une méthode polarographique[25].

2. DOSAGE DE L'ACÉTOÏNE

A. Méthodes fondées sur l'oxydation de l'acétoïne en diacétyle

Dans ces méthodes, le dosage de l'acétoïne se ramène à un dosage de diacétyle; aussi ces méthodes ont-elles, entre autres, les caractéristiques et les inconvénients déjà signalés précédemment. Nous ne nous occuperons donc ici que de la façon dont on réalise l'oxydation de l'acétoïne en diacétyle.

Lemoigne[16] a indiqué que cette oxydation s'effectue convenablement par action du chlorure ferrique. En pratique, à la solution contenant l'acétoïne on ajoute un excès de chlorure ferrique, et on distille lentement la moitié environ du volume total. Tout le diacétyle formé se retrouve dans le distillat, où on le caractérise par formation de diméthylglyoxime nickéleuse. Plusieurs auteurs[3, 17, 18, 19, 20] ont cherché à transformer la méthode de caractérisation de **Lemoigne** en une méthode de dosage; de l'ensemble de leurs résultats il ressort que les rendements en diacétyle sont de 80–85 %.

Kniphorst et Kruisheer[21] ont proposé l'amélioration importante qui consiste à utiliser pour l'oxydation un mélange de chlorure ferrique et de sulfate ferreux au lieu de chlorure ferrique seul; dans ces conditions les rendements en diacétyle, plus élevés et plus constants, seraient de 96 %.

L'oxydation en diacétyle une fois réalisée, au lieu de doser gravimétriquement ce composé comme dans les méthodes précédentes, on peut le doser par colorimétrie[12, 14] ou par polarographie[15].

Bibliographie p. 626/627.

B. Méthodes diverses

Nous avons vu que la réaction colorée de Voges-Proskauer s'effectue à partir du diacétyle ou de l'acétoïne; cette réaction ou ses variantes sont donc utilisables pour le dosage de l'un ou l'autre de ces composés[14]. Dans les deux cas, les inconvénients des méthodes proposées sont les mêmes; ils ont déjà été signalés ci-dessus.

Langlykke et Peterson[22] ont établi une méthode fondée d'une part, sur la réaction de Lieben ($R\text{–}CO\text{–}CH_3 + 3/2\ I_2 + H_2O \rightarrow R\text{–}COOH + CHI_3$), déjà proposée autrefois pour le dosage de l'acétoïne, et, d'autre part, sur le fait que l'acétoïne distille de ses solutions aqueuses à une vitesse constante indépendante de la concentration. Cette méthode, très simple, n'est que moyennement rapide et sensible; en outre, sa spécificité est incertaine.

3. DOSAGE DU BUTANEDIOL

A. Méthodes fondées sur l'oxydation du butanediol en diacétyle

Dans ces méthodes le dosage du butanediol se ramène lui aussi au dosage déjà décrit du diacétyle, et nous n'aurons à nous occuper ici que de la façon dont on réalise l'oxydation en diacétyle.

Certains auteurs effectuent directement cette réaction par action du brome à la lumière[1, 23, 24], ou par action simultanée du brome et du chlorure ferrique[25, 26, 27], mais les rendements en diacétyle sont faibles et inconstants.

Matignon *et coll.*[28], Kniphorst et Kruisheer, s'inspirant du mode opératoire initial de Lemoigne[29], opèrent en 2 temps: d'abord, ils oxydent le butanediol en acétoïne par action du brome à l'obscurité; ensuite, ils réduisent le brome et oxydent l'acétoïne en diacétyle par le chlorure ferrique-sulfate ferreux. Les rendements en diacétyle seraient ainsi de 93 % d'après Kniphorst et Kruisheer. Ces méthodes ne sont guère applicables quand le butanediol est accompagné de quantités importantes de composés organiques consommant du brome; en outre, il apparaît à l'usage que les rendements en diacétyle ne sont pas très constants.

B. Méthodes fondées sur l'oxydation periodique du butanediol en 2 molécules d'éthanal

De nombreuses méthodes appartenant à cette catégorie ont été proposées récemment[30, 31, 32, 33, 34, 35]. Elles ont l'inconvénient d'être fondées sur une réaction non-spécifique du butanediol: un grand nombre de composés organiques (acétoïne, acide lactique, glycérol, sucres, etc. . .) donnent en effet par oxydation periodique des produits aldéhydiques variés. Il faut donc séparer ces composés du butanediol ou tenir compte de leur existence. Ceci est difficile à réaliser rigoureusement, et nécessite en tout cas la mise en œuvre de diverses techniques qui rendent ces méthodes longues et peu sensibles.

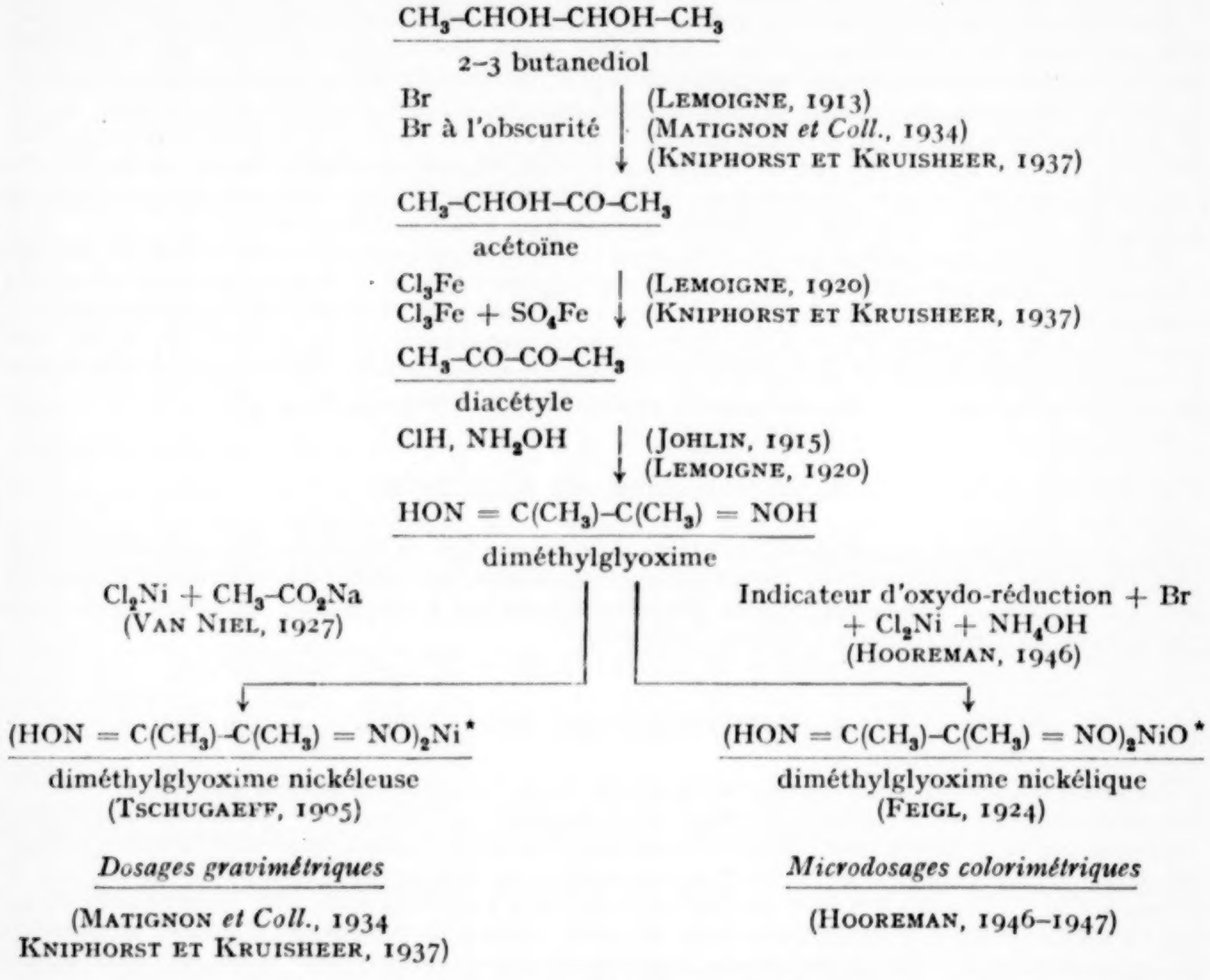
II. PRINCIPE DE NOS MÉTHODES

Il semble qu'actuellement la plupart des auteurs aient renoncé à effectuer le dosage du butanediol par les méthodes de Matignon *et Coll.*, Kniphorst et Kruisheer, et qu'ils aient préféré élaborer des méthodes fondées sur l'oxydation periodique du butanediol en éthanal: les nombreuses publications récentes que nous venons de signaler en font foi. Cependant ces dernières méthodes ont elles-mêmes les importants défauts précédemment indiqués, qui découlent du fait qu'elles reposent sur une réaction non-spécifique du butanediol.

Nous proposons, au contraire, de revenir pour le dosage du diacétyle, de l'acétoïne et du butanediol, à des méthodes dérivant de celles de Matignon *et Coll.*, Kniphorst et Kruisheer. Dans ces méthodes le dosage du butanediol est long, peu sensible, peu fidèle et pratiquement inexécutable dans le cas fréquent où le butanediol est accompagné de quantités importantes de composés organiques consommant du brome. Néanmoins ces méthodes ont le grand intérêt d'être fondées sur des réactions qu'on peut considérer, en première analyse, comme spécifique du butanediol et de l'acétoïne (Tableau I). Aussi avons-nous pensé que ces méthodes étaient perfectibles. Nous en avons refait une étude détaillée, et avons pu mettre au point des méthodes nouvelles, dont nous allons donner brièvement les caractéristiques originales.

TABLEAU I

RÉACTIONS FONDAMENTALES UTILISÉES DANS LES MÉTHODES DE MATIGNON *et Coll.*, KNIPHORST ET KRUISHEER ET DANS NOS NOUVELLES MÉTHODES



CH_3–CHOH–CHOH–CH_3

2–3 butanediol

Br (LEMOIGNE, 1913)

Br à l'obscurité (MATIGNON *et Coll.*, 1934)

(KNIPHORST ET KRUISHEER, 1937)

CH_3–CHOH–CO–CH_3

acétoïne

Cl_3Fe (LEMOIGNE, 1920)

$Cl_3Fe + SO_4Fe$ (KNIPHORST ET KRUISHEER, 1937)

CH_3–CO–CO–CH_3

diacétyle

ClH, NH_2OH (JOHLIN, 1915)

(LEMOIGNE, 1920)

$HON = C(CH_3)–C(CH_3) = NOH$

diméthylglyoxime

$Cl_2Ni + CH_3–CO_2Na$

(VAN NIEL, 1927)

Indicateur d'oxydo-réduction + Br + $Cl_2Ni + NH_4OH$

(HOOREMAN, 1946)

$(HON = C(CH_3)–C(CH_3) = NO)_2Ni$ *

diméthylglyoxime nickéleuse

(TSCHUGAEFF, 1905)

Dosages gravimétriques

(MATIGNON *et Coll.*, 1934

KNIPHORST ET KRUISHEER, 1937)

$(HON = C(CH_3)–C(CH_3) = NO)_2NiO$ *

diméthylglyoxime nickélique

(FEIGL, 1924)

Microdosages colorimétriques

(HOOREMAN, 1946–1947)

---

* La diméthylglyoxime nickéleuse et la diméthylglyoxime nickélique sont des chélates[36]; nous n'en donnons pas les formules développées, celles-ci étant encore en discussion actuellement.

I. MICRODOSAGE DU DIACÉTYLE

Il était fondamental de posséder pour le dosage du diacétyle une méthode aussi satisfaisante que possible: le dosage de l'acétoïne et du butanediol se ramènent en effet à un dosage de diacétyle. Nous avons donc cherché à établir une méthode qui soit non seulement spécifique et précise comme les méthodes gravimétriques fondées sur la formation de diméthylglyoxime nickéleuse, mais qui soit également sensible et rapide. Or, les méthodes colorimétriques sont généralement sensibles et rapides, et elles ont pu devenir précises depuis la mise en service des colorimètres modernes; c'est donc vers les méthodes colorimétriques que nous nous sommes tournés.

Encore fallait-il que la réaction colorée utilisée fût spécifique du diacétyle. A ce sujet nous devons d'abord préciser que, dans tous les cas, nous extrayons le diacétyle du milieu analysé par une distillation, ce qui élimine toute possibilité d'intervention des composés non-volatils dans la réaction colorée. Cette réaction elle-même peut se faire, nous l'avons vu, soit après transformation du diacétyle en diméthylglyoxime, soit directement à partir du diacétyle; nous avons adopté la première de ces façons d'opérer, qui nous a paru présenter plus de garanties quant à la spécificité.

Microdosage de la diméthylglyoxime

Parmi les réactions colorées de la diméthylglyoxime, nous avons retenu celle qui correspond à la formation de diméthylglyoxime nickélique, parce qu'elle présente une spécificité très grande. En effet, si on le désire, on peut réduire la diméthylglyoxime nickélique en diméthylglyoxime nickéleuse; la formation de diméthylglyoxime nickélique est donc tout aussi spécifique du diacétyle que la formation de diméthylglyoxime nickéleuse; or, depuis presque 30 ans, la formation de diméthylglyoxime nickéleuse a été souvent utilisée pour la recherche du diacétyle dans les milieux biologiques, et la spécificité de cette méthode, n'ayant encore jamais été contestée, doit être considérée comme tout à fait satisfaisante.

Mais les méthodes fondées sur la formation de diméthylglyoxime nickélique sont longues et délicates; dans ces méthodes il faut en effet précipiter d'abord de faibles quantités de diméthylglyoxime nickéleuse, puis les transformer en diméthylglyoxime nickélique. Par contre, notre nouvelle méthode n'a plus les inconvénients précédents, parce qu'elle est fondée sur la transformation *directe et quantitative* de la diméthylglyoxime en diméthylglyoxime nickélique, sans précipitation intermédiaire de la diméthylglyoxime nickéleuse[37].

2. MICRODOSAGE DE L'ACÉTOÏNE

Un microdosage du diacétyle étant établi, le microdosage de l'acétoïne ne présente plus de grandes difficultés. Nous avons été simplement conduits, à modifier les quantités de chlorure ferrique et sulfate ferreux indiquées par KNIPHORST ET KRUISHEER, et à choisir pour la distillation un appareil de dimensions réduites.

3. MICRODOSAGE DU BUTANEDIOL

Le fait d'utiliser un *micro*dosage du diacétyle nous a permis, en particulier, d'apporter une solution meilleure au problème du dosage du butanediol en présence de quantités importantes de composés organiques consommant du brome. En effet, comme nous effectuons le dosage du diacétyle sur 90 à 450 μg, nous pouvons opérer sur des quantités de butanediol qui sont environ 100 fois moins grandes que celles prescrites par KNIPHORST ET KRUISHEER, et les quantités de composés organiques dans la prise d'essai s'en trouvent d'autant diminuées. La consommation de brome due à ces composés est alors généralement faible, aussi devient-il aisé de la déterminer et de la compenser[38].

Dans les quatre chapitres suivants, nous décrirons, respectivement le microdosage de la diméthylglyoxime, du diacétyle, de l'acétoïne et du butanediol. Dans chaque chapitre nous rappellerons et préciserons d'abord le principe du dosage étudié; nous décrirons ensuite le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêtés; puis, nous en donnerons la justification détaillée.

MICRODOSAGE DE LA DIMÉTHYLGLYOXIME

I. PRINCIPE

La méthode que nous proposons est fondée sur la formation de diméthylglyoxime nickélique, composé rouge soluble qui, d'après FEIGL[8], est une combinaison de la diméthylglyoxime avec Ni (IV); les colorations formées sont mesurées à l'aide de l'électrophotomètre Meunier, construit par la maison Jobin-Yvon.

La diméthylglyoxime nickélique a déjà été utilisée, soit pour le dosage du nickel[39], soit pour le dosage de la diméthylglyoxime formée par action de l'hydroxylamine sur le diacétyle[2, 3]. Dans ces dernières méthodes, il faut d'abord précipiter intégralement de petites quantités de diméthylglyoxime nickéleuse, puis les transformer en diméthylglyoxime nickélique; aussi ces méthodes sont-elles longues et délicates.

Dans notre méthode au contraire, la diméthylglyoxime, est transformée *directement et quantitativement* en diméthylglyoxime nickélique, sans précipitation intermédiaire de diméthylglyoxime nickéleuse. Pour réaliser une telle transformation à partir de solutions contenant de la diméthylglyoxime et un excès d'hydroxylamine, il faut:

a. Eliminer l'excès d'hydroxylamine

En effet, l'hydroxylamine, qui est réductrice, empêcherait la formation de Ni(IV). Pour l'éliminer nous l'oxydons par l'eau de brome en un mélange de nitrites et nitrates, composés dont l'existence n'est plus incompatible avec celle de Ni (IV). Il est nécessaire que la solution ne devienne pas trop acide, sinon l'oxydation par l'eau de brome s'arrêterait; or, une certaine acidité apparaît dans la solution, du fait même de l'oxydation, comme le montre l'équation suivante, qui traduit une des réactions principales subies par l'hydroxylamine:

$$NH_2OH + 2Br_2 + H_2O \rightarrow NO_2H + 4Br^- + 4H^+$$

Il faut donc tamponner la solution, et nous utilisons à cet effet l'acétate d'ammonium.

b. N'ajouter Ni (II) qu'après avoir éliminé l'hydroxylamine

Après élimination de l'hydroxylamine par l'eau de brome, la solution devient oxydante; si on ajoute des ions Ni (II), ils se transforment immédiatement en Ni (IV) et tout risque de précipitation partielle, irréversible, de diméthylglyoxime nickéleuse se trouve supprimé. Dans notre mode opératoire on ajoute Ni (II) alors que la solution est légèrement acide; il faut donc ajouter ensuite de l'ammoniaque, car la diméthylglyoxime nickélique se forme seulement en milieu alcalin, comme d'ailleurs la diméthylglyoxime nickéleuse.

c. Ne pas détruire la diméthylglyoxime

Nous avons constaté qu'un excès d'eau de brome détruit la diméthylglyoxime, et avons trouvé que *l'utilisation de l'indicateur d'oxydo-réduction Iode/empois d'amidon*[40] *permet d'éviter cette destruction*[37].

Cet indicateur vire de l'incolore au bleu pour un potentiel d'oxydo-réduction de 0.60–0.65 volt, et du bleu au jaune pâle pour un potentiel d'oxydo-réduction de 0.9 volt. Si à une solution contenant de la diméthylglyoxime, de l'hydroxylamine, de l'acétate d'ammonium et cet indicateur, on ajoute de l'eau de brome en s'arrêtant au moment du 2ème virage de l'indicateur, c'est-à-dire si l'on astreint le potentiel d'oxydo-réduction de la solution à ne jamais dépasser 0.9 volt, on constate que la diméthylglyoxime n'est aucunement détruite. Dans ces conditions, l'hydroxylamine est cependant oxydée en un mélange de nitrites et nitrates, et la solution devient suffisamment oxydante pour transformer Ni (II) en Ni (IV). Donc, si on lui ajoute encore Ni (II) et de l'ammoniaque, on obtient une formation quantitative de diméthylglyoxime nickélique; en outre, le milieu devenant alcalin, la coloration jaune pâle de l'indicateur disparaît totalement.

En arrêtant l'addition d'eau de brome quelques gouttes avant le 2ème virage de l'indicateur, on serait conduit à une formation simultanée de diméthylglyoxime nickéleuse et de diméthylglyoxime nickélique; en l'arrêtant quelques gouttes après, on serait conduit à une formation exclusive, mais non quantitative de diméthylglyoxime nickélique.

II. MODE OPÉRATOIRE

I. RÉACTIFS*

A. Chlorhydrate d'hydroxylamine — Solution à 6% de $ClH. NH_2OH$ dans l'eau distillée.

B. Acétate d'ammonium — Solution à 60% de $CH_3-CO_2NH_4$ dans l'eau distillée.

C. Indicateur d'oxydo-réduction — Solution à 1.5% d'amidon soluble, 0.3% de IK et 20% de ClK dans l'eau distillée (ClK, ajouté à forte dose, supprime l'éventualité d'un développement bactérien aux dépens de l'amidon).

D. Eau de brome — Solution à 6% de BrK et 6% de Br dans l'eau distillée.

E. Chlorure de nickel — Solution à 2% de $Cl_2Ni. 6H_2O$ dans l'eau distillée.

F. Ammoniaque — Solution à 25% de NH_3 (environ 12 N).

2. MODE OPÉRATOIRE

Dans une fiole de 20 ml placer 10 ml de solution contenant 120 à 600 μg de diméthylglyoxime, et 1 ml de A (c'est effectivement à un tel milieu qu'on sera ramené lors du dosage du diacétyle, de l'acétoïne ou du butanediol).

Ajouter 0.5 ml de B, 0.5 ml de C; puis, à l'aide d'une burette D jusqu'à coloration bleue; à partir de ce moment, continuer l'addition de D goutte à goutte, en agitant après chaque goutte; la coloration passe brusquement du bleu au jaune pâle; ajouter 0.5 ml de E, 1 ml de F, agiter; compléter à 20 ml et colorimétrer (nous utilisons dans ce but l'électrophotomètre Meunier avec l'écran bleu qui laisse passer les radiations ayant une longueur d'onde comprise entre 350 et 550 mμ; dans ces conditions, la valeur 100 de l'appareil correspond à une densité optique de 0.33).

La précision des résultats est de 1%.

III. JUSTIFICATION DU MODE OPÉRATOIRE

Les expériences relatées dans ce paragraphe et le tracé de la courbe d'étalonnage (Fig. 1) ont été faits à partir de diméthylglyoxime "Prolabo" purifiée par recristallisation dans l'alcool, ayant pour point de fusion 233° environ.

---

* Par solution à x% d'un certain produit dans l'eau distillée, nous entendons une solution contenant x g de ce produit pour 100 g de solution).

Bibliographie p. 626/627.

I. DOSAGE DE LA DIMÉTHYLGLYOXIME DANS UNE SOLUTION PURE

La quantité prescrite de chlorhydrate d'hydroxylamine permet une transformation rapide du diacétyle en diméthylglyoxime; elle sera justifiée au chapitre suivant.

La quantité d'indicateur d'oxydo-réduction a été choisie de façon que le virage soit net. La quantité de chlorure de nickel est telle que le nickel existe toujours à une concentration au moins 15 fois supérieure à la concentration minimum théoriquement nécessaire.

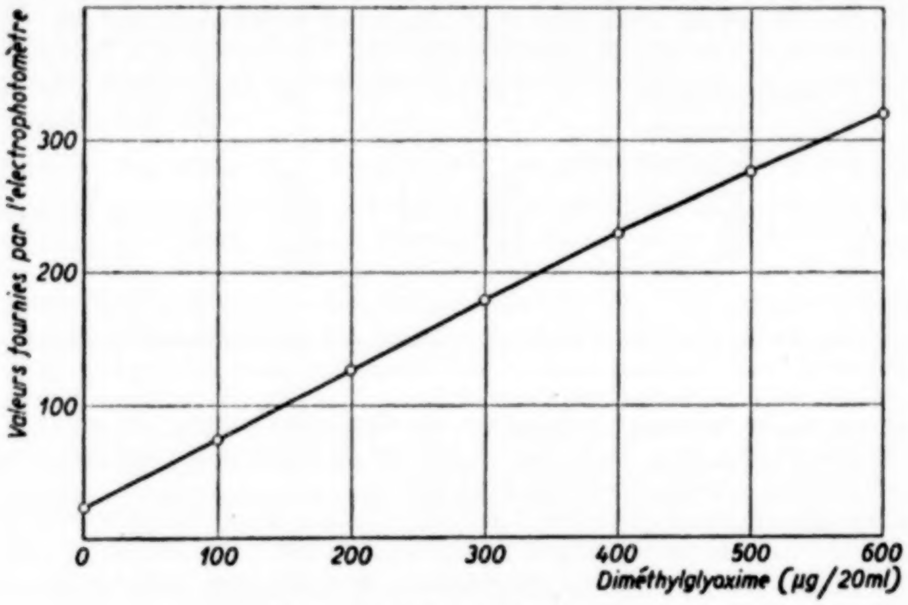


Fig. 1. Courbe d'étalonnage

La quantité d'ammoniaque peut sans inconvénients être modifiée de ± 30%; si elle est insuffisante, une coloration bleu violacé due à l'indicateur se superpose à celle de la diméthylglyoxime nickélique, faussant ainsi les résultats.

La quantité d'eau de brome à verser pour provoquer le 2ème virage de l'indicateur dépend de la quantité d'acétate d'ammonium; en effet, l'acétate d'ammonium, en tamponnant la solution, permet une oxydation plus complète de l'hydroxylamine, ce qui nécessite une quantité plus grande d'eau de brome. Le Tableau II présente l'influence de la quantité d'acétate d'ammonium sur le pH de la solution au moment du 2ème virage, sur la quantité d'eau de brome, et sur les valeurs fournies par l'électrophotomètre. Lorsque la quantité d'acétate d'ammonium varie entre 0.35 et 1 ml, le pH au moment du virage varie entre 1.4 et 4.1, la quantité d'eau de brome entre 2.9 et 4.65 (ce qui correspond à des variations des proportions

TABLEAU II

INFLUENCE DE LA QUANTITÉ D'ACÉTATE D'AMMONIUM SUR LE pH DE LA SOLUTION AU MOMENT DU DEUXIÈME VIRAGE, SUR LA QUANTITÉ D'EAU DE BROME ET SUR LES VALEURS FOURNIES PAR L'ÉLECTROPHOTOMÈTRE

Quantités d'acétate d'ammonium (ml)	pH de la solution au moment du virage	Quantités* d'eau de brome (ml)	Valeurs fournies par l'électrophotomètre
0.35	1.4	2.9	178
0.5	2.6	3.2	180
0.75	3.7	4.35	181
1	4.1	4.65	181

* L'eau de brome utilisée (réactif D) est environ 0.8 N. Expériences faites sur des prises d'essai contenant 301 µg de diméthylglyoxime.

Bibliographie p. 626/627.

TABLEAU III

VALEURS FOURNIES PAR L'ÉLECTROPHOTOMÈTRE POUR DIFFÉRENTES VALEURS DE LA QUANTITÉ D'ACÉTATE D'AMMONIUM ET POUR DES QUANTITÉS D'EAU DE BROME INFÉRIEURES, ÉGALES OU SUPÉRIEURES A CELLES QUI PROVOQUENT LE DEUXIÈME VIRAGE

Quantités d'acétate d'ammonium (ml)	Quantités d'eau de brome (ml) (la quantité d'eau de brome provoquant le deuxième virage étant prise comme origine)				
	— 0.15	0	+ 0.15	+ 0.30	+ 0.45
0.35	Formation de diméthylglyoxime nickéleuse	178	52		
0.5	*id.*	180	178	45	
0.75	*id.*	181	178	174	58
1	*id.*	181	177	175	115

Expériences faites sur des prises d'essai contenant 301 μg de diméthylglyoxime.

de nitrites et nitrates, formées par oxydation de l'hydroxylamine) et cependant les valeurs fournies par l'électrophotomètre (donc les quantités de diméthyglyoxime nickélique formées) *demeurent les mêmes* aux erreurs d'expériences près.

Pour différentes valeurs de la quantité d'acétate d'ammonium, il est intéressant de chercher comment varient les valeurs fournies par l'électrophotomètre quand on ajoute des quantités d'eau de brome inférieures, égales ou supérieures à celles qui provoquent le 2ème virage (Tableau III). On constate en particulier que, dans les conditions de notre mode opératoire (0.5 ml d'acétate d'ammonium), on peut ajouter 0.15 ml d'eau de brome après le 2ème virage, sans que varient ces valeurs; pour une addition, après ce virage, de quantités d'eau de brome égales ou supérieures à 0.2 mi, on est conduit à des valeurs plus faibles, par suite d'une destruction partielle de la diméthylglyoxime.

Après addition du chlorure de nickel et de l'ammoniaque, la formation complète de diméthylglyoxime nickélique s'effectue en moins de 2 minutes. La stabilité des colorations est satisfaisante : à la température du laboratoire (18°) la diminution de la densité optique est inférieure à 0.5 % par heure; à 6° elle est nulle, toutefois à 30° elle atteint 2.5 %.

Quand on utilise l'électrophotomètre Meunier avec l'écran bleu, la courbe d'étalonnage (Fig. 1) est rectiligne pour des quantités de diméthylglyoxime inférieures à 300 μg; elle s'infléchit ensuite légèrement.

2. DOSAGE DE LA DIMÉTHYLGLYOXIME DANS UNE SOLUTION COMPLEXE

Lorsqu'on effectue un dosage de diacétyle, d'acétoïne ou de butanediol dans les milieux biologiques, la diméthylglyoxime finalement formée peut être accompagnée par des quantités variables de composés volatils, ou par les combinaisons de ceux-ci avec l'hydroxylamine. Trois cas principaux sont à considérer.

A. Milieux spécialement pauvres en diacétyle, acétoïne, butanediol

Comme exemples de ces milieux, nous citerons le sang, l'urine, les milieux fermentés par *bacterium coli*, etc. . . . qui ordinairement contiennent moins de 10 à 20 mg/l des composés ci-dessus. Il s'agit là de cas particuliers se situant à la limite du domaine de validité de nos méthodes, et devant faire chacun l'objet d'une étude spéciale. Dans ces cas ,en effet, la diméthylglyoxime se trouve accompagnée de quantités notables de composés divers qui, parfois, faussent les résultats, soit en provoquant la réduction progressive de la diméthylglyoxime nickélique en diméthylglyoxime nickéleuse, soit en donnant naissance à des colorations généralement jaunes et peu intenses.

D'ailleurs, ainsi que nous l'avions indiqué dans le chapitre précédent, il est toujours pos-

Bibliographie p. 626/627.

sible de s'assurer si une coloration incertaine est due, au moins partiellement, à de la diméthylglyoxime nickélique, et, par suite, s'il y avait du diacétyle dans la prise d'essai. Pour cela, il suffit de réduire la solution obtenue, à l'aide de 0.1 ml du réactif A par exemple; la diméthylglyoxime nickélique éventuellement présente se transforme en diméthylglyoxime nickéleuse, et on observe une décoloration immédiate suivie de l'apparition progressive du précipité rose caractéristique. Pour 600 μg de diméthylglyoxime le précipité rose apparaît en quelques secondes; pour 120 μg de diméthylglyoxime, il apparaît en quelques heures (il est commode de filtrer sur papier blanc pour le mettre en évidence). Pour des quantités de diméthylglyoxime inférieures à 120 μg, après addition du réactif A il faut, pour qu'apparaisse le précipité rose, concentrer la solution à petit volume dans une capsule de porcelaine blanche, puis porter la capsule au frigidaire pendant 24 h; ainsi, on caractérise nettement des quantités de diméthylglyoxime supérieures à 60 μg.

B. Milieux contenant des homologues du diacétyle, ou donnant naissance à ses composés

Par application de nos méthodes à ces milieux, on provoque la formation d'homologues de la diméthylglyoxime, qui donnent des colorations intenses avec Ni (IV) comme la diméthylglyoxime elle-même, et qui par conséquent faussent les résultats.

En fait, le méthylglyoxal est, vraisemblablement, le seul homologue du diacétyle qu'on peut obtenir à partir des milieux biologiques, exceptionnellement d'ailleurs; nous avons donc étudié le comportement de ce seul composé. Nous avons constaté que dans les conditions où nous effectuons le dosage du diacétyle, 10 mg de méthylglyoxal donnent une coloration rouge très intense, semblable à celle de la diméthylglyoxime nickélique, mais que par réduction à l'aide du réactif A, cette coloration vire au jaune *sans qu'il se forme un précipité*; ceci permet d'éviter toute confusion entre le méthylglyoxal et le diacétyle.

C. Milieux ayant subi une fermentation butanediolique typique

En raison de la sensibilité de nos méthodes, ces milieux doivent être dilués dans une proportion généralement considérable avant d'être analysés; la diméthylglyoxime n'est alors accompagnée que de quantités infimes d'autres composés, et aucune difficulté ne se présente.

IV. FORMATION QUANTITATIVE DE DIMÉTHYLGLYOXIME NICKÉLIQUE

Il est impossible de séparer et de peser la diméthylglyoxime nickélique, trop soluble et instable, et par conséquent, de prouver directement que, dans les conditions de notre mode opératoire, la formation de ce composé est quantitative. Nous croyons cependant être en mesure de l'affirmer. En effet:

d'une part , le Tableau II montre que, pour une même concentration en diméthylglyoxime, et pour des conditions opératoires *très différentes* (quantité d'acétate d'ammonium variant entre 0.35 et 1 ml et, par suite p_H au moment du 2ème virage variant entre 1.4 et 4.1, quantité d'eau de brome variant entre 2.9 et 4.1 ml), la formation de diméthylglyoxime nickélique a toujours lieu avec le *même* rendement;

d'autre part, la courbe d'étalonnage de l'électrophotomètre (Fig. 1) est très voisine d'une droite. Ceci suppose que, quelle que soit la concentration en diméthylglyoxime, la formation de diméthylglyoxime nickélique a lieu également avec ce *même* rendement.

L'existence d'un rendement privilégié est ainsi mise en évidence, et 2 interprétations se présentent:

ou bien ce rendement est différent de 100%. On doit alors expliquer pourquoi il demeure constant quand les conditions opératoires varient dans une si large mesure; a priori, nous ne voyons pas quelle serait cette explication;

ou bien ce rendement est égal à 100%. L'explication du fait qu'il soit constant est alors évidente: la quantité de diméthylglyoxime de la prise d'essai est le seul facteur limitant la formation de diméthylglyoxime nickélique.

Il paraît donc logique d'admettre, jusqu'à plus ample information, que ce rendement est bien égal à 100%.

Si pour la diméthylglyoxime nickélique, on accepte la formule brute de **Feigl**[8], suivant laquelle un atome de nickel est associé à deux molécules de diméthylglyoxime, on conçoit qu'un autre argument en faveur du caractère quantitatif de la formation de diméthylglyoxime nickélique puisse résulter de la comparaison entre la courbe d'étalonnage I (Fig. 1), obtenue à partir de quantités limitées de diméthylglyoxime et d'un excès de Ni (IV), et une courbe analogue II, obtenue à partir de quantités limitées de Ni (IV) et d'un excès de diméthylglyoxime. Mais cette comparaison est impossible, car l'expérience montre que les composés correspondant aux courbes I et II ne sont pas les mêmes; ces composés diffèrent par leurs colorations, voisines mais nettement distinctes (rouge orangé et rouge violacé), par leur stabilité à la chaleur et à l'action des réducteurs.

Nous reviendrons ultérieurement sur cette question.

MICRODOSAGE DU DIACÉTYLE

I. PRINCIPE

Dans l'étude des fermentations butanedioliques typiques à l'aide des méthodes analytiques que nous proposons, il faut doser soit le diacétyle lui-même soit, le plus souvent, le diacétyle résultant de l'oxydation de l'acétoïne ou du butanediol. Dans tous les cas le diacétyle est extrait par distillation, puis transformé en diméthylglyoxime, laquelle est dosée comme nous venons de le voir. Nous n'avons donc à étudier ici que la distillation, et la transformation du diacétyle en diméthylglyoxime.

Pour éviter une retenue partielle du diacétyle, l'appareil utilisé pour la distillation ne doit comporter aucun bouchon de liège ou de caoutchouc[11]. Cet appareil doit encore être simple et de dimensions aussi réduites que possible, ainsi qu'il convient pour un appareil de microanalyse.

Plusieurs auteurs ont indiqué que la transformation du diacétyle en diméthylglyoxime, sous l'influence d'un excès d'hydroxylamine, doit se faire par chauffage au bain-marie pendant 1 heure; dans notre mode opératoire, pour des quantités de diacétyle comprises entre 90 et 450 μg, cette transformation demande seulement 15 minutes.

II. MODE OPÉRATOIRE

I. APPAREIL ET RÉACTIFS

L'appareil que nous utilisons pour la distillation du diacétyle (Fig. 2) se compose:

a. d'un ballon de 100 ou 250 ml dont le col est constitué par le raccord extérieur d'un tube de jonction rodé normalisé, ayant pour grand diamètre 24 mm;

Bibliographie p. 626/627.

b. d'une colonne à distiller sommaire faite en creusant 2 étages de pointes de Vigreux dans le raccord intérieur du tube de jonction, et prolongée par un tube de faible diamètre 2 fois coudé, s'engageant par sa partie verticale dans un réfrigérant à eau.

Les réactifs sont les mêmes que pour le dosage de la diméthylglyoxime.

2. MODE OPÉRATOIRE

Dans le ballon de 100 ml, placer 20, 30 ou 50 ml de solution contenant 90 à 450 μg de diacétyle (ou dans le ballon de 250 ml placer 50, 100 ml de solution contenant le même poids de diacétyle); ajouter quelques grains de pierre ponce. Associer le ballon et la colonne à distiller; engager l'extrémité du tube réfrigérant dans une fiole de 20 ml contenant 1 ml du réactif A (chlorhydrate d'hydroxylamine à 6%), en faisant plonger la pointe du tube dans le réactif. Chauffer jusqu'à l'ébullition, puis modérer le chauffage de façon à distiller 8 à 10 ml en 5 min environ. On recueille ainsi dans la fiole tout le diacétyle initialement contenu dans le ballon.

Porter la fiole, qu'il est inutile de boucher, pendant 15 min dans un bain-marie maintenu à une température égale ou supérieure à 80°. Le diacétyle est alors transformé en diméthylglyoxime avec un rendement de 97 ± 1%. Refroidir complètement la fiole sous courant d'eau et doser la diméthylglyoxime (cf. Chapitre II).

Pour avoir à 1% près le poids de diacétyle dans la prise d'essai, multiplier le poids de diméthylglyoxime par $\frac{86}{116} \cdot \frac{1}{97} = 0.764$.

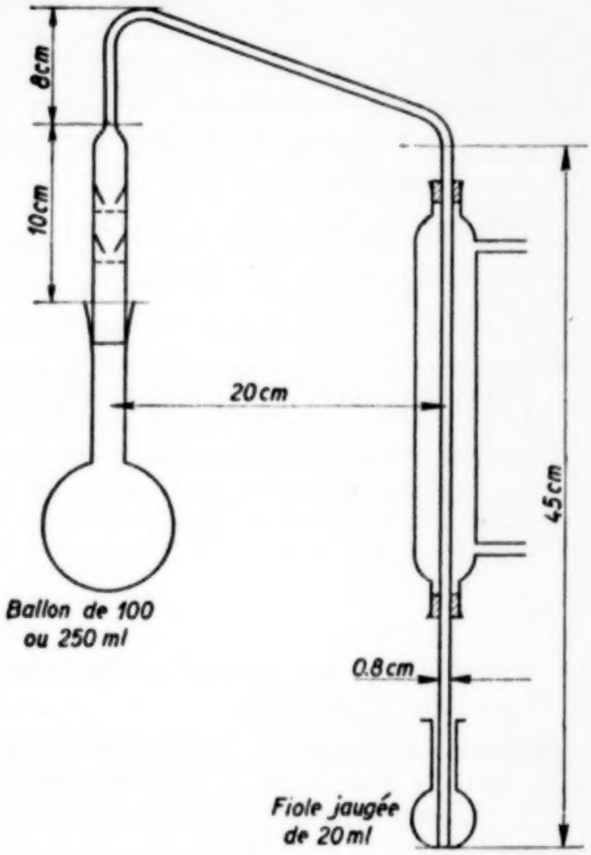


Fig. 2. Appareil utilisé pour la distillation (dimensions approximatives)

III. JUSTIFICATION DU MODE OPÉRATOIRE

Les expériences relatées dans ce paragraphe ont été faites à partir de diacétyle chimiquement pur*, ayant pour point d'ébullition 89°. Nous verrons d'abord ce qui concerne la transformation du diacétyle en diméthylglyoxime, puis ce qui concerne la distillation du diacétyle.

A. Transformation du diacétyle en diméthylglyoxime

La quantité de chlorhydrate d'hydroxylamine peut sans inconvénient être modifiée de ± 20%.

Entre p_H 3 et p_H 5 la vitesse de formation de la diméthylglyoxime demeure constante; pour p_H 6 elle diminue légèrement. Une élévation du p_H du milieu par addition d'acétate de sodium, bien que prescrite par certains auteurs[11], ne s'impose donc pas.

Nous avons étudié les rendements en diméthylglyoxime en fonction du temps, et pour différentes températures du milieu réactionnel: le Tableau IV résume nos résultats. On voit que les fioles peuvent indifféremment être chauffées à 80° ou à 90°, et que la durée du chauffage peut sans inconvénient être prolongée au-delà de 15 min. On remarque que pour les fioles chauffées au bain-marie le rendement en diméthylglyoxime ne dépasse jamais 97%, mais qu'il finit par atteindre 99.6% pour les fioles abandonnées à la température ordinaire (18°).

---

* C'est par l'entremise de Monsieur le Professeur KLUYVER auprès de la firme hollandaise *N.V. Nederlandsche Gist en Spiritus Fabriek* que nous avons obtenu le diacétyle, l'acétoïne et le butanediol utilisés dans nos expériences; nous tenons à leur exprimer ici nos sincères remerciements.

Bibliographie p. 626/627.

TABLEAU IV

RENDEMENTS EN DIMÉTHYLGLYOXIME (%) EN FONCTION DU TEMPS ET POUR DIFFÉRENTE TEMPÉRATURES DU MILIEU RÉACTIONNEL

Température du milieu réactionnel		Durée de la réaction (min)					
		5	10	15	20	40	48 heures
fioles chauffées	90°	90	97	97.4	97		
au bain-marie	80°	78	96	97	96.6	96.8	
	18°		8.5		19.5	43	99.6

Avant le dosage de la diméthylglyoxime la fiole doit être refroidie sous courant d'eau, de façon que la température du liquide n'excède pas 35°; sinon, le résultat du dosage serait sujet à des erreurs par défaut assez importantes.

Le Tableau V montre que, pour des quantités de diacétyle allant de 85.5 à 427.5 μg, les rendements en diméthylglyoxime sont de 97 ± 1%.

TABLEAU V

RENDEMENTS EN DIMÉTHYLGLYOXIME POUR DES QUANTITÉS VARIABLES DE DIACÉTYLE

Poids de diacétyle dans la fiole (μg)	Valeurs fournies par l'électro-photomètre	Poids de diméthyl-glyoxime (μg)		Rendements (%)
		trouvé	calculé	
0	24	0	0	
85.5	81	111	115.5	96.2
171	141	226	231	97.8
256.5	199	339	346.5	97.8
342	248	445	462	96.3
427.5	297	554	577.5	96

B. Distillation du diacétyle

Quand on distille 30 (ou 100) ml d'une solution contenant 400 μg de diacétyle en utilisant le ballon de 100 (ou 250) ml, tout le diacétyle se concentre dans les 4 (ou 8) premiers ml de distillat; le temps mis pour effectuer la distillation n'influe pas sur les résultats.

Ainsi avec le ballon de 100 ml, on pourrait recueillir seulement 4 à 5 ml de distillat, et utiliser par conséquent des fioles de 10 ml au lieu de 20 ml, les quantités de réactifs étant toutes alors divisées par 2. On pourrait donc doser 45 à 225 μg de diacétyle ou d'acétoïne au lieu de 90 à 450, et 50 à 250 μg de butanediol au lieu de 100 à 500. Cette façon de procéder, avantageuse pour l'étude de certains milieux dilués, ne présente pas d'intérêt spécial pour l'étude des autres milieux.

La prise d'essai ne doit pas contenir plus de 10 mg d'acétoïne, sinon une quantité notable d'acétoïne se retrouve dans la fiole de 20 ml et tend à provoquer la réduction de la diméthylglyoxime nickélique en diméthylglyoxime nickéleuse, lors du dosage final de la diméthylglyoxime. Le dosage du diacétyle en présence de quantités importantes d'acétoïne nécessite donc une mise au point particulière. D'ailleurs, le plus souvent, il faut doser, non le diacétyle lui-même, mais le diacétyle formé intermédiairement au cours d'un dosage d'acétoïne ou de butanediol, et, dans ces conditions, la prise d'essai ne contient évidemment pas d'acétoïne.

Bibliographie p. 626/627.

MICRODOSAGE DE L'ACÉTOÏNE

I. PRINCIPE

Dans la méthode que nous proposons, le premier stade consiste en une oxydation de l'acétoïne en diacétyle; on se trouve ainsi ramené au dosage déjà décrit du diacétyle (cf. Chapitres II et III). Nous n'avons donc à étudier ici que l'oxydation de l'acétoïne.

Conformément aux prescriptions de LEMOIGNE[16], on a d'abord effectué cette oxydation par action du chlorure ferrique; les rendements en diacétyle sont de 80–85%[3, 17, 18, 19, 20]. KNIPHORST ET KRUISHEER[21], opérant sur 30 à 50 mg d'acétoïne, ont ensuite montré que les rendements en diacétyle sont plus élevés et plus constants si on fait usage d'un mélange chlorure ferrique-sulfate ferreux, au lieu de chlorure ferrique seul, et ceci a été confirmé par WESTERFELD notamment[14].

Utilisant donc le rôle favorable joué par le sulfate ferreux, nous avons mis au point le mode opératoire suivant, étudié pour des quantités d'acétoïne comprises entre 90 et 450 μg.

II. MODE OPÉRATOIRE

I. APPAREIL ET RÉACTIFS

Les mêmes que pour le dosage de la diméthylglyoxime et du diacétyle, en outre:

A'. Acide sulfurique — Solution à 15% de SO_4H_2 dans l'eau distillée.
B'. Chlorure ferrique — Solution à 50% de Cl_3Fe dans l'eau distillée.
C'. Sulfate ferreux — Solution à 30% de $SO_4Fe \cdot 7H_2O$ dans l'eau distillée.

Avant dosage, le col du ballon et la colonne à distiller de l'appareil utilisé (Fig. 2) doivent, s'il y a lieu, être débarrassés de tous dépôts de chlorure ferrique qui auraient pu s'y fixer au cours d'un dosage antérieur.

2. MODE OPÉRATOIRE

Dans le ballon de 100 ml (Fig. 2), placer 20 ml de solution contenant 90 à 450 μg d'acétoïne, 1 ml de A', 4 ml de B' et 5 ml de C' (ou dans le ballon de 250 ml, placer 100 ml de solution contenant également 90 à 450 μg d'acétoïne, 5 ml de A', 20 ml de B' et 25 ml de C'); ajouter quelques grains de pierre ponce. Associer le ballon et la colonne à distiller; engager l'extrémité du tube réfrigérant dans une fiole de 20 ml contenant 1 ml du réactif A (chlorhydrate d'hydroxylamine à 6%), en faisant plonger la pointe de ce tube dans le réactif.

Chauffer jusqu'à l'ébullition que, pendant 20 min, on maintiendra très douce, de façon que les vapeurs formées se condensent seulement dans la colonne à distiller et non dans le réfrigérant descendant (pour réaliser cette condition, il est commode de chauffer à feu nu avec un bec muni d'une veilleuse et de laisser brûler seulement la veilleuse dès que le liquide entre en ébullition). Distiller ensuite 8 à 10 ml en 5 min environ. On recueille ainsi dans la fiole tout le diacétyle formé à partir de l'acétoïne, et on est ramené à un dosage de diacétyle (cf. Chapitres 2 et 3).

L'acétoïne est finalement transformée en diméthylglyoxime avec un rendement de 94 ± 1%; pour avoir à 1% près le poids d'acétoïne dans la prise d'essai, multiplier le poids de diméthylglyoxime par $\frac{88}{116} \cdot \frac{1}{94} = 0.807$.

Bibliographie p. 626/627.

III. JUSTIFICATION DU MODE OPÉRATOIRE

Les expériences relatées dans ce paragraphe ont été faites à partir de l'acétoïne cristallisée fournie par une firme hollandaise*; ce produit, purifié par recristallisation dans l'acétone et séchage dans le vide sur chlorure de calcium, avait un point de fusion mal défini, égal à 100° environ, ce qui est conforme aux données de la littérature[22].

I. DOSAGE DE L'ACÉTOÏNE DANS UNE SOLUTION PURE

La quantité d'acide sulfurique peut sans inconvénient varier entre 0 et 2 ml, quand on opère sur une solution pure d'acétoïne. L'addition d'acide sulfurique ne s'impose donc pas dans ce cas, mais elle devient nécessaire quand on effectue un dosage d'acétoïne dans certains milieux fermentés, tamponnés aux environs de p_H 7.

Les quantités de chlorure ferrique et de sulfate ferreux peuvent être modifiées de ± 20 %; un essai fait sans sulfate ferreux (cas des méthodes antérieures à celles de KNIPHORST ET KRUISHEER) nous a conduit à un rendement de 83.5 % au lieu de 94 %.

Avec le ballon de 100 ml, au lieu d'opérer sur 20 ml d'une solution d'acétoïne, on peut opérer sur 10 ou 30 ml, sans changer la quantité des réactifs.

Si l'on maintient l'ébullition douce pendant 15 min seulement, la transformation de l'acétoïne en diacétyle est incomplète, et le rendement final en diméthylglyoxime n'est que de 90 %; si on la maintient pendant 20 min ou davantage, ce rendement devient ou demeure égal à 94 %. Le col du ballon et la colonne à distiller ne doivent pas être souillés par des dépôts de chlorure ferrique provenant de dosages antérieurs, sinon le diacétyle, qui, pendant l'ébullition douce, se condense dans ces régions de l'appareil, serait partiellement détruit.

Le Tableau VI montre que, pour des quantités d'acétoïne allant de 98 à 394 μg, les rendements en diméthylglyoxime sont de 94 ± 1 %.

TABLEAU VI

RENDEMENTS EN DIMÉTHYLGLYOXIME POUR DES QUANTITÉS VARIABLES D'ACÉTOÏNE

Poids d'acétoïne dans la prise d'essai (μg)	Valeurs fournies par l'électrophotomètre	Poids de diméthylglyoxime (μg)		Rendements (%)
		trouvé	calculé	
0	24	0	0	
98.5	87	122	130	93.8
197	152	247	260	95
295.5	211	365	390	93.6
394	267	486	520	93.5
394	270	492	520	94.6

2. DOSAGE D'ACÉTOÏNE DANS UNE SOLUTION COMPLEXE

La prise d'essai peut sans inconvénient contenir des quantités importantes de composés non volatils, par exemple 500 mg de glucose ou de glycérol. WESTERFELD[14] a fait remarquer que 9 mg de glucose mis en solution dans de l'acide sulfurique 4 N et portés au bain-marie bouillant pendant 2 heures, fournissent 8.3 μg, de diacétyle; mais dans les conditions très différentes de notre mode opératoire, il ne saurait y avoir formation d'une quantité appréciable de diacétyle aux dépens du glucose.

La quantité d'éthanol de la prise d'essai ne doit pas dépasser 200 mg; l'éthanol gêne en effet lors du dosage final de la diméthylglyoxime quand il existe en grandes quantités. Notre mode opératoire ne peut donc s'appliquer directement au cas du dosage de l'acétoïne dans les vins, qui contiennent, par litre, environ 100 g d'éthanol et, au plus, 20 mg d'acétoïne seulement[34]. On peut cependant *estimer rapidement la concentration des vins en acétoïne* en opérant de la façon suivante: Placer 20 ml de vin dans le ballon de 250 ml (Fig. 2); ajouter 90 ml d'eau et distiller lentement 10 ml: la plus grande partie de l'éthanol et 25 % environ de l'acétoïne passent dans le distillat. Après refroidissement, ajouter à la solution demeurant dans le ballon 5 ml de A′, 20 ml de B′, 25 ml de C′, et continuer le dosage de l'acétoïne suivant le mode opératoire ci-devant. L'acétoïne contenue dans les 20 ml de vin est finalement transformée en diméthylglyoxime avec un rendement voisin de 70 %; pour en avoir le poids, à environ 5 % près, multiplier le poids de diméthylglyoxime par $\frac{88}{116} \cdot \frac{1}{70} = 1.08$.

---

* N.V. Nederlandsche Gist en Spiritus Fabriek.

D'après une remarque intéressante, de WESTERFELD également[14], des composés tels que *l'urée*, l'acide urique, l'allantoïne, en se combinant avec le diacétyle naissant, faussent le dosage de l'acétoïne. Dans les milieux contenant de tels composés (sang, urine), le dosage de l'acétoïne doit donc faire l'objet d'une mise au point spéciale que nous n'étudierons pas ici.

En raison de la sensibilité de nos méthodes, les milieux ayant subi une fermentation butanediolique typique doivent être dilués dans une proportion généralement considérable avant d'être analysés, et le dosage de l'acétoïne dans ces milieux dilués ne présente plus aucune difficulté.

MICRODOSAGE DU 2-3 BUTANEDIOL

I. PRINCIPE

Dans la méthode que nous proposons, on commence par faire subir au butanediol une oxydation en diacétyle; on se trouve ainsi ramené au dosage déjà décrit du diacétyle (cf. Chapitres II et III). C'est donc seulement l'oxydation du butanediol que nous avons à étudier ici.

On a montré que cette oxydation peut s'effectuer, soit par action du brome à la lumière[1, 23, 24], soit par action simultanée du brome et du chlorure ferrique[25, 26, 27], mais les rendements en diacétyle sont faibles et inconstants. Ces mauvais rendements ne semblent dus ni à une destruction directe du butanediol ou de l'acétoïne qui se forme intermédiairement, ni à une oxydation incomplète de ces composés; ils semblent dus simplement à une destruction partielle par le brome du diacétyle formé. Guidés par cette interprétation, nous avons fait divers essais dans le but d'améliorer ces rendements. D'une part, nous avons étudié l'action, en présence de catalyseurs variés (sels d'aluminium, de fer, de nickel), de certains oxydants ayant un potentiel d'oxydo-réduction légèrement inférieur à celui du brome (iodate, hypobromite, chlorure d'iode, utilisés en milieu faiblement acide); a priori de tels oxydants étaient en effet susceptibles d'oxyder le butanediol en diacétyle sans aller jusqu'à détruire ce dernier composé. D'autre part, utilisant la différence de volatilité entre le diacétyle (E = 89°) et le butanediol (E = 178°) nous avons essayé, par distillation fractionnée, de soustraire dès sa formation le diacétyle du milieu oxydant, sans entraîner le butanediol. Tous ces essais ont échoué.

Consultant en détail la littérature, nous avons alors trouvé les résultats de MATIGNON *et Coll.*[28], KNIPHORST ET KRUISHEER[21]. La connaissance de ces résultats, leur comparaison avec ceux obtenus par d'autres auteurs[19, 27, 29] et par nous-mêmes, permettent de dégager les conclusions suivantes:

a. les mauvais rendements qu'on obtient quand on transforme directement le butanediol en diacétyle, soit par action du brome à la lumière, soir par action simultanée du brome et du chlorure ferrique, sont dus, principalement, à une destruction par le brome du diacétyle formé;

b. le brome à la lumière réalise l'oxydation du butanediol en acétoïne et celle de l'acétoïne en diacétyle; à l'obscurité la vitesse de la seconde de ces réactions, et de celle-là seulement, est fortement diminuée. Ce dernier fait est d'autant plus remarquable que l'acétoïne est généralement plus oxydable que le butanediol, puisqu'elle est déjà touchée par des oxydants doux, tels que le chlorure ferrique, qui sont sans action sur le butanediol.

Par conséquent, il faut, comme MATIGNON *et Coll.*, KNIPHORST ET KRUISHEER, opérer en 2 temps: d'abord, par le brome à l'obscurité, oxyder le butanediol en acétoïne; ensuite, réduire le brome et oxyder l'acétoïne en diacétyle par le chlorure ferrique, ou mieux par un mélange chlorure ferrique-sulfate ferreux. Ainsi, le brome n'étant jamais en contact avec le diacétyle, ne peut détruire ce composé.

Mais les méthodes proposées par MATIGNON *et Coll.*, KNIPHORST ET KRUISHEER sont longues, peu sensibles, peu fidèles et inapplicables dans le cas fréquent où le butanediol est accompagné de quantités importantes de composés organiques consommant du brome. Utilisant les mêmes principes que ces auteurs, mais effectuant le dosage du diacétyle par notre propre méthode, nous avons pu supprimer les inconvénients précédents. En particulier, la méthode que nous avons mise au point demeure valable quand le butanediol est accompagné de quantités importantes de composés organiques. Nous effectuons en effet le dosage du butanediol sur des quantités environ 100 fois moins grandes que celles prescrites par KNIPHORST ET KRUISHEER, et les quantités de composés organiques dans la prise d'essai s'en trouvent d'autant diminuées. La consommation de brome due à ces composés est alors généralement faible, aussi devient-il aisé de la déterminer et de la compenser[38].

II. MODE OPÉRATOIRE

I. APPAREIL ET RÉACTIFS

Les mêmes que pour le dosage de la diméthylglyoxime, du diacétyle et de l'acétoïne; en outre: Eau de brome 0.4 N — Solution saturée de brome dans l'eau distillée.

Cette solution, environ 0.4 N, garde son titre indéfiniment si elle est conservée sur un excès de brome liquide (qui compense les inévitables pertes de brome par évaporation survenant lors de la manipulation de la solution).

2. MODE OPÉRATOIRE

Quand le butanediol est en solution pure, placer 10 ml de solution contenant 100 à 500 μg

Bibliographie p. 626/627.

de butanediol dans une ampoule de 20 ml ajouter 1 ml, de A′ (acide sulfurique à 15 %), 4 ml d'eau de brome 0.4 N. Porter pendant 15 min l'ampoule scellée dans un bain-marie fermé maintenu à une température comprise entre 75 et 80°: le butanediol est ainsi transformé en acétoïne. Refroidir l'ampoule sous courant d'eau, ouvrir, ajouter 1 ml de C′ (sulfate ferreux cristallisé à 30 %) pour réduire le brome, et transvaser dans le ballon de 100 ml (Fig. 2); ajouter 3.5 ml de B′ (chlorure ferrique à 50 %); 5 ml de C′, quelques grains de pierre ponce. Associer le ballon et la colonne à distiller, et continuer suivant le mode opératoire donné pour le dosage de l'acétoïne.

Quand le butanediol est en solution complexe, au lieu d'ajouter 4 ml d'eau de brome 0.4 N, il faut ajouter suivant les cas 5, 6, 7 ou 8 ml de cette solution, de façon que, après passage de l'ampoule dans le bain-marie, il reste une quantité de brome équivalente à celle de 3.5 ± 1 ml d'eau de brome 0.4 N. Dans chaque cas nouveau, il faut donc déterminer par 1 ou 2 essais préalables, laquelle de ces 4 quantités d'eau de brome remplit la condition précédente, et pour cela, doser iodométriquement dans ces essais le brome restant après passage de l'ampoule au bain-marie (en raison de la tolérance assez grande de cette condition, on peut, dans des études systématiques faites sur des milieux semblables, déterminer à l'avance une fois pour toutes quelle doit être la quantité d'eau de brome à utiliser).

Dans les deux cas le butanediol est finalement transformé en diméthylglyoxime avec un rendement de 89.5 ± 2.5 %; pour avoir à 3 % près le poids de butanediol dans la prise d'essai, multiplier le poids de déméthylglyoxime par $\frac{90}{116} \cdot \frac{5}{89.5} = 0.867$. S'il y a de l'acétoïne dans la prise d'essai, déduire du poids total de diméthylglyoxime le poids de diméthylglyoxime correspondant à l'acétoïne, et multiplier cette différence par 0.867.

III. JUSTIFICATION DU MODE OPÉRATOIRE

Les expériences relatées dans ce paragraphe ont été faites à partir du butanediol optiquement inactif fourni par une firme hollandaise*; ce produit purifié par 2 distillations successives avait pour point d'ébullition 178° et pour point de fusion 27° environ.

I. DOSAGE DU BUTANEDIOL DANS UNE SOLUTION PURE

La quantité d'acide sulfurique peut sans inconvénient être modifiée de ± 50 % et la quantité d'eau de brome de ± 20 %. Au lieu d'utiliser une solution saturée de brome dans l'eau distillée, nous avons voulu utiliser le réactif A, solution de brome et de bromure de potassium dans l'eau distillée; nous y avons renoncé parce que les rendements de l'oxydation du butanediol étaient alors plus faibles; cette action défavorable du bromure de potassium sur les rendements avait d'ailleurs été déjà signalée par KNIPHORST ET KRUISHEER[21].

On remarque que nous ajoutons 3.5 ml de chlorure ferrique au lieu d'en ajouter 4 ml comme dans un dosage ordinaire d'acétoïne; nous tenons compte ainsi de la formation de Fe (III) qui résulte de la réduction par le sulfate ferreux du brome restant après passage de l'ampoule au bain-marie.

Pour une durée donnée du chauffage, les résultats sont les mêmes que la température du bain-marie soit de 75° ou de 80°; si la température, est de 85°, les résultats sont légèrement inférieurs.

Pour une température de 80°, la variation du rendement final en diméthylglyoxime, en fonction du temps de chauffage de l'ampoule au bain-marie, est donnée par le Tableau VII; par intrapolation des résultats expérimentaux, on voit que le temps de chauffage peut varier entre 13 et 16 min sans que les résultats changent de façon appréciable.

Le Tableau VIII montre que pour des quantités de butanediol allant de 129 à 515 µg, les rendements en diméthylglyoxime sont de 89.5 ± 2.5 %.

---

* N.V. Nederlandsche Gist en Spiritus Fabriek.

Bibliographie p. 626/627.

TABLEAU VII

RENDEMENTS EN DIMÉTHYLGLYOXIME EN FONCTION DU TEMPS DE CHAUFFAGE

Temps de chauffage (min)	Valeurs fournies par l'électro-photomètre	Poids de diméthyl-glyoxime (μg)		Rendements (%)
		trouvé	calculé	
0	24			
10	262	472	664	71.1
12	309	580	664	87.3
15	308	578	664	87.1
18	304	567	664	85.4
20	295	545	664	82.1
30	259	468	664	70.5
40	231	408	664	61.4

Expériences faites sur des prises d'essai contenant 515 μg de butanediol

TABLEAU VIII

RENDEMENTS EN DIMÉTHYLGLYOXIME POUR DES QUANTITÉS VARIABLES DE BUTANEDIOL

Poids de butane-diol dans la prise d'essai (μg)	Valeurs fournies par l'électro-photomètre	Poids de diméthyl-glyoxime (μg)		Rendements (%)
		trouvé	calculé	
0	24			
129	98	145	166	87.3
218.5	157	257	282	91.1
328	222	388	423	91.7
437	270	492	564	87.2
515	308	578	664	87.1

2. DOSAGE DU BUTANEDIOL DANS UNE SOLUTION COMPLEXE

Il est légitime d'admettre que, dans les conditions de notre mode opératoire, seul le butanediol peut donner de l'acétoïne et, par suite du diacétyle, de la diméthylglyoxime et de la diméthylglyoxime nickélique (cf. Tableau I); nous avons d'ailleurs vérifié directement que dans ces conditions le glucose, les acides lactiques et butyriques, les alcools butyliques et isobutyliques, le glycérol, ne donnaient pas de diméthylglyoxime nickélique, non plus que des colorations faussant le dosage de celle-ci. C'est donc essentiellement parce qu'ils consomment du brome que les composés accompagnant le butanediol sont gênants.

D'après ce qui précède, pour un dosage de butanediol dans une solution pure, la quantité d'eau de brome 0.4 N doit être de 4 ± 1 ml, et nous avons constaté qu'il ne reste après passage de l'ampoule au bain-marie qu'une quantité de brome équivalente à celle de 3.5 ± 1 ml d'eau de brome 0.4 N (en particulier, il y a toujours de légères pertes de brome par évaporation lors du remplissage de l'ampoule, de son scellement et de son ouverture). Pour un dosage de butanediol dans une solution complexe, l'expérience montre que la quantité de brome restant après passage de l'ampoule au bain-marie doit être également équivalente à celle de 3.5 ± 1 ml d'eau de brome 0.4 N. En pratique ceci conduit à ajouter, au lieu de 4 ml d'eau de brome 0.4 N, 6 ou 8 ml de cette solution quand la prise d'essai contient 100 ou 200 mg de glucose; 5, 6 ou 7 ml quand la prise d'essai contient 100, 200 ou 300 mg de glycérol, etc. . .

Bibliographie p. 626/627.

Le butanediol est fréquemment accompagné d'acétoïne; nous avons constaté que la destruction de ce composé au cours du traitement par l'eau de brome est nulle aux erreurs d'expériences près, d'où la règle donnée dans notre mode opératoire pour calculer le poids de butanediol quand la prise d'essai contient de l'acétoïne. Le butanediol peut ainsi être dosé correctement en présence de quantités d'acétoïne 3 fois plus grandes. S'il y a davantage d'acétoïne, la précision du dosage du butanediol s'en trouve diminuée; pour maintenir cette précision à sa valeur habituelle on peut éliminer une partie de l'acétoïne par distillation fractionnée, ou la détruire sélectivement[21].

La prise d'essai ne doit pas contenir en abondance des composés volatils tels que l'éthanol, qui consomment des quantités de brome particulièrement grandes. Mais ces composés se séparent aisément du butanediol par distillation fractionnée. Ainsi, *dans le cas particulier des vins* qui, par litre, contiennent environ 100 g d'éthanol et 600 mg de butanediol[34], nous opérons conformément au mode opératoire suivant: Dans le ballon de 250 ml (Fig. 2) placer 5 ml de vin, 95 ml d'eau et distiller lentement 10 ml exactement: la presque totalité de l'éthanol passe dans le distillat, tandis que le butanediol demeure intégralement dans les 90 ml de solution restant dans le ballon. Doser le butanediol sur 10 ml de cette solution (en utilisant 5 ml d'eau de brome 0.4 N pour effectuer l'oxydation du butanediol en acétoïne). Pour avoir le poids de butanediol dans la prise d'essai initiale de 5 ml, multiplier le poids trouvé de diméthylglyoxime par $\frac{90}{116} \cdot \frac{1}{89.5} \cdot \frac{90}{10} = 7.8$.

Si on veut doser directement le butanediol dans certains milieux biologiques spécialement pauvres en ce composé (urine), on se heurte à différentes difficultés déjà signalées précédemment (cf. Chapitres II et IV). Par contre, notre méthode s'applique sans aucune difficulté aux milieux ayant subi une fermentation butanediolique typique.

RÉSUMÉ

Les composés caractéristiques de la fermentation butanediolique sont le 2–3 butanediol, l'acétoïne et le diacétyle; le dosage de chacun de ces composés peut se ramener à un dosage de diméthylglyoxime. Pour effectuer ce dernier dosage, au lieu d'utiliser le précipité rose insoluble donné par la diméthylglyoxime avec Ni (II) (comme dans les méthodes classiques qui sont longues et peu sensibles), nous utilisons le complexe rouge soluble donné par la diméthylglyoxime avec Ni (IV). Nous établissons ainsi 4 méthodes colorimétriques qui respectivement permettent:

1. De doser en 5 minutes, à 1% près, 120 à 600 μg de diméthylglyoxime dans une prise d'essai de 10 ml.
2. De doser en 30 minutes, à 1% près, 90 à 450 μg de diacétyle dans une prise d'essai de 10, 50 ou 100 ml.
3. De doser en 50 minutes, à 1% près, 90 à 450 μg d'acétoïne dans une prise d'essai de 10, 50 ou 100 ml.
4. De doser en 70 minutes, à 3% près, 100 à 500 μg de butanediol dans une prise d'essai de 10 ml.

Ces méthodes fondées sur des réactions spécifiques des composés à doser (contrairement aux nombreuses méthodes proposées récemment pour le dosage du butanediol) demeurent applicables quand ces composés sont accompagnés de quantités 1000 fois supérieures de glucose, de glycérol, etc.

SUMMARY

Compounds characteristic of the butanediol fermentation are 2–3 butanediol, acetoin and diacetyl; the determination of each of these compounds is based on a determination of dimethylglyoxime by nickel (II) (as in the classical methods, which are time-consuming and not very sensitive). The method now described uses the soluble red complex given by dimethylglyoxime with nickel (IV). By this means 4 colorimetric methods have been established which, respectively, permit:

Bibliographie p. 626/627.

1. The determination in 5 minutes, to about 1 %, of 120 to 600 μg, of dimethylglyoxime in a 10 ml sample.

2. The determination in 30 minutes, to about 1 %, of 90 to 450 μg, of diacetyl in a sample of 10, 50 or 100 ml.

3. The determination in 50 minutes, to about 1 %, of 90 to 450 μg, of acetoïn in a sample of 10, 50 or 100 ml.

4. The determination in 70 minutes, to about 3 %, of 100–500 μg, of butanediol in a 10 ml sample.

These methods, based on specific reactions of the substances being determined, (in contradistinction to the numerous methods recently proposed for the determination of butanediol) are applicable even when the substances are accompanied by 1000 times their weight of glucose, glycerol, etc.

ZUSAMMENFASSUNG

Die für die Butandiolgärung charakteristischen Verbindungen sind das 2.3-Butandiol, das Acetoin und das Diacetyl; die Bestimmung dieser Verbindungen kann auf eine Dimethylglyoximebestimmung zurückgeführt werden. An Stelle des rosaroten unlöslichen Niederschlages, den das Dimethylglyoxim mit Ni (II) gibt (und der in den langwierigen und wenig empfindlichen klassischen Methoden Verwendung fand) gebrauchen wir die rote, lösliche Komplexverbindung von Dimethylglyoxim und Ni (IV). So wurden vier kolorimetrische Methoden ausgearbeitet und zwar:

1. Bestimmung (innerhalb von 5 Minuten und mit einer Genauigkeit von 1 %) von 120 bis 600 μg Dimethylglyoxim in einer Probe von 10 ml.

2. Bestimmung (innerhalb von 30 Minuten und mit einer Genauigkeit von 1 %) von 90 bis 450 μg Diacetyl in Proben von 10, 50 oder 100 ml.

3. Bestimmung (innerhalb von 50 Minuten und mit einer Genauigkeit von 1 %)von 90 bis 450 μg Acetoin in Proben von 10, 50 oder 100 ml.

4. Bestimmung (innerhalb von 70 Minuten und mit einer Genauigkeit von 3 %) von 100 bis 500 μg Butandiol in einer Probe von 10 ml.

Diese Methoden sind auf spezifische Reaktionen der zu bestimmenden Verbindungen aufgebaut (zum Unterschied von den zahlreichen, für die Butandiolbestimmung vor kurzem vorgeschlagenen Methoden) und sind noch anwendbar, wenn die zu bestimmende Verbindung von der 1000 fachen Menge Glucose, Glycerol, usw., begleitet ist.

BIBLIOGRAPHIE

[1] G. Ciamacian et P. Silber, *Ber.*, 44 (1911) 1285.
[2] J. M. Johlin, *J. Am. Chem. Soc.*, 37 (1915) 892.
[3] C. B. van Niel, *Biochem. Z.*, 187 (1927) 472.
[4] L. Tschugaeff, *Ber.*, 38 (1905) 2520.
[5] H. Schmalfuss et H. Rethorn, *Z. Untersuch. Lebensm.*, 70 (1935) 233.
[6] C. R. Barnicoat, *Analyst*, 60 (1935) 653.
[7] W. Diemair et J. Kleber, *Z. Untersuch. Lebensm.*, 81 (1941) 385.
[8] F. Feigl, *Ber.*, 57 (1924) 758.
[9] G. Testoni et W. Ciusa, *Ann. chim. applicata*, 21 (1931) 147.
[10] E. Stotz et J. Raborg, *J. Biol. Chem.*, 150 (1943) 25.
[11] E. A. Prill et B. W. Hammer, *Iowa State Coll. J. Sci.*, 12 (1938) 385.
[12] A. G. C. White, L. C. Krampitz et C. H. Werkman, *Arch. Biochem.*, 9 (1946) 229.
[13] J. Pien, J. Baisse et R. Martin, *Lait*, 17 (1937) 673.
[14] W. W. Westerfeld, *J. Biol. Chem.*, 161 ((1945) 495.
[15] L. A. Greenberg, *J. Biol. Chem.*, 147 (1943) 11.
[16] M. Lemoigne, *Compt. rend.*, 170 (1920) 131.
[17] W. Dirscherl, *Z. physiol. Chem.*, 188 (1930) 225.
[18] G. L. Stahly et C. H. Werkman, *Iowa State Coll. J. Sci.*, 10 (1936) 205.

[19] Y. Tomiyasu, *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, 13 (1937) 82.
[20] I. Yamasaki et T. Karasima, *Enzymologia*, 3 (1937) 271.
[21] L. C. E. Kniphorst et C. I. Kruisheer, *Z. Untersuch. Lebensm.*, 73 (1937) 1.
[22] A. F. Langlykke et W. H. Peterson, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 9 (1937) 163.
[23] A. Harden et D. Norris, *Proc. Roy. Soc. London*, 84 B (1912) 492.
[24] C. S. Pederson et R. S. Breed, *J. Bact.*, 16 (1928) 163.
[25] A. J. Kluyver, L. Donker et F. Visser 't Hooft, *Biochem. Z.*, 161 (1925) 36.
[26] Y. Tomiyasu, *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, 13 (1937) 94.
[27] M. G. Guittonneau, M. Bejambes et J. Tavernier, *Ann. fermentations*, 6 (1941) 159.
[28] C. Matignon, H. Moureu et M. Dode, *Bull. soc. chim.*, 1 (5) (1934) 411.
[29] M. Lemoigne, *Ann. inst. Pasteur*, 27 (1913) 872.
[30] M. C. Brockmann et C. H. Werkman, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 5 (1933) 206.
[31] E. Perdigon, *Ann. fermentations*, 6 (1941) 143.
[32] M. J. Johnson, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16 (1944) 626.
[33] J. D. Leslie et A. Castagne, *Canadian J. Research*, 24 F (1946) 311.
[34] E. Peynaud, *Rev. fermentations et ind. aliment.*, 2 (1947) 150 et 189.
[35] B. H. Olson et M. J. Johnson, *J. Bact.*, 55 (1948) 209.
[36] H. Diehl, *Chem. Revs*, 21 (1937) 39.
[37] M. Hooreman, *Compt. rend.*, 222 (1946) 1257.
[38] M. Hooreman, *Compt. rend.*, 225 (1947) 208.
[39] H. A. J. Pieters, W. J. Hanssen et J. J. Geurts, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 377.
[40] G. Charlot, *Bull. soc. chim. France*, 8 (5) (1941) 222.

Reçu le 28 février 1949

BOOK REVIEW

C. J. VAN NIEUWENBURG ET P. C. WENGER, *Tableaux des Réactifs pour l'analyse minérale.* Troisième rapport de la Commission internationale des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux de l'Union internationale de Chimie, Librairie Istra, Paris (1948), 204 p. 18 × 25 cm.

This third volume of the well-known series edited by the International Commission on New Analytical Reactions and Reagents presents the reactions of the period 1937/1947, accumulated and tabulated by M. CLÉMENT DUVAL, Paris, in a remarkably clear and reliable manner. Every analytical chemist who makes the acquaintance with this fine volume will feel himself under an obligation to author and editor.

En introduisant ce beau travail, qu'il me soit permis de citer l'essentiel de l'avant-propos:
. . . La Commission a publié en 1938 une bibliographie complète des réactifs de l'analyse qualitative . . .
Pendant la guerre MM. VAN NIEUWENBURG, GILLIS ET WENGER ont pu mettre sur pied le 2ème Rapport, . . . recommandant un certain nombre de réactifs complètement étudiés, . . . il fut décidé de poursuivre les Rapports pour une nouvelle période de dix années. Ce 3ème Rapport . . . relate toutes les réactions et réactifs nouveaux de la période 1937/1947.
Le présent volume traite des réactions quantitatives

sous le microscope,
sur la plaquette à touche,
sur le papier-filtre,
en micro et en macro-tube,
en micro-creuset.

Les réactifs ont été classés suivant les types de réactions . . . r. par précipitation, r. colorées, r. catalytiques, r. n'appartenant pas aux autres groupes.
Les autres données ont trait au mode d'exécution et aux phénomènes qui se produisent. L'ouvrage est trilingue: français, anglais, allemand.
C'est M. CLÉMENT DUVAL . . . qui a bien voulu se charger de cet énorme travail . . ."
Ce volume est présenté sous forme de tables. Chaque table donne les réactifs (nom, formule) et les réactions (type, opération, sensibilité, remarques) ainsi que la littérature pour un élément cq. un ion, un acide, un sel ou un composé spécifique. Les tables sont numérotées de 1 à 70.
Il y a en outre un registre alphabétique des réactifs et une table des matières. La présentation est imposante par sa clarté et par les soins qu'ont pris l'auteur et l'éditeur, auxquels tous nos collègues actuels et futurs doivent leur respect et leur reconnaissance. C'est un beau livre et aucun laboratoire analytique ne peut se priver de cette source inépuisable de données scientifiques.

H. A. J. PIETERS

ÜBER DIE ANGABE DER EMPFINDLICHKEIT VON NACHWEISREAKTIONEN

von

H. FLASCHKA

Graz (Österreich)

Es ist das Verdienst von F. FEIGL[1] und F. HAHN[2] die Empfindlichkeit durch Einführung der Begriffe "Erfassungsgrenze" und "Grenzkonzentration" zahlenmässig fassbar gemacht zu haben. Nimmt man noch das "Grenzverhältnis" nach N. A. SCHOORL[3] hinzu, so ist in Verbindung mit den beiden obigen Angaben auch die Grösse einer Störung durch Fremdionen exakt auszudrücken.

Diese Angaben wurden seitens der INTERNATIONALEN KOMMISSION FÜR CHEMIE[4] in eine standardisierte Form gebracht. Danach bezeichnet man die Erfassungsgrenze und Empfindlichkeit durch die Ausdrücke X [S] bzw. $X\,[S]^{Y}$.

Hierin bedeuten X die kleinste noch nachweisbare Menge eines Ions in μg, S die angewandte Arbeitstechnik und Y das Volumen (in ml) in dem die Reaktion durchgeführt wurde. Ein Beispiel[5]: $2\,[T]^{0.03}$ heisst: durch Tüpfelreaktion (T) sind in 0.03 ml Lösung noch 2 μg Substanz nachweisbar.

In wieweit es nicht günstiger wäre statt der Gewichtsangaben sich auf Val oder Millival festzulegen bleibe dahingestellt (vergl. dazu F. EMICH[6]). Es sei auch auf des Beobachters "persönlichen Faktor", sowie auf gewisse optimale Bedingungen nicht näher eingegangen (vergl. A. SCHLEICHER[7]).

Legt man sich auf ein Einheitsvolum für jede Arbeitstechnik fest, (z.B. Tüpfelanalyse 0.03 ml) so genügt eine einzige Angabe, nämlich die der Grenzkonzentration, um daraus sich Erfassungsgrenze und Empfindlichkeit zu errechnen. Die dazu nötige Formel ist:

$$\text{Grenzkonzentration} \ldots 1 : \frac{Y \cdot 10^{6}}{X}$$

$$\text{In unserem Beispiel} \qquad 1 : \frac{0.03 \cdot 10^{6}}{2} = 1 : 15000.$$

Um diese Schreibweise abzukürzen wurde die Zehnerpotenz eingeführt:

$$1 : 15000 = 1 : 1.5 \cdot 10^{4} = 1/1.5 \cdot 10^{-4} = 6.67 \cdot 10^{-5}$$

Schliesslich wird dafür der Ausdruck

$$D = 10^{-4.17}$$

Literatur S. 631.

erhalten, was die kürzeste Form darstellt (D . . "limite de dilution, exprimant la sensibilité").

Damit ist die Schreibweise zwar sehr vereinfacht, die unmittelbare Anschaulichkeit der früheren Angabe allerdings verloren worden, denn es ist nicht jedermanns Sache in negativen Potenzen zu denken, bzw. die Logarithmen im Kopf zu haben.

Hat man aber den Formalismus so weit getrieben, dann sollte der letzte Schritt auch noch durchgeführt werden, zumal dabei ohne weitere Verschleierung eine wesentliche Abkürzung gewonnen wird. Man sollte dann in Analogie zum p_H den negativen Logarithmus von D anführen. Also pD oder einfacher d. Die Angabe in unserem Beispiel lautete dann:

$$d = 4.17$$

Dass sich hinter dieser Zahl die anschauliche Angabe 1:15000 verbirgt, ist nicht ohne weiteres einzusehen. Dies gilt aber ebensowenig für D. Neben der weiteren Vereinfachung haben wir aber den grossen Vorteil, dass unmittelbar einer grösseren Zahl eine höhere Empfindlichkeit entspricht. Ein Hinweis von F. EMICH[6] dürfte wohl in diesem Sinne ausgelegt werden.

Die Angaben liessen sich durch eine einfache Schreibweise genau so eindeutig darstellen, ohne aber so abstrakt zu sein, was in einem zweiten Vorschlag dargetan sei. Die bisher genannten Vereinfachungen leiten sich ja samt und sonder aus dem Bestreben ab, die Schreib- und Setzarbeit der vielen Nullen möglichst zu umgehen. Wenn man nun die Grenzkonzentration (G) in unserem Beispiel wie folgt angibt:

$$G = 15/3$$

so bedeutet dies, man schreibe 1:15 und hänge an die 15 drei Nullen an. Weitere Beispiele:

1:1000000	G = 1/6
1:2400	G = 24/2
1:35000	G = 35/3

Die Schreib- und Setzarbeit ist geringer als bei der bisherigen Art der Angabe von D, gleich gross wie bei der Angabe als pD, hat aber den Vorteil, ohne weiteres ein unmittelbar einleuchtendes Zahlenverhältnis zu ergeben.

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Angabe der Empfindlichkeit von Nachweisreaktionen werden zwei Vorschläge der Vereinfachung gemacht.

1. Die Angabe der bisherigen Art der Grenzkonzentration D, sollte durch die einfachere pD oder d ersetzt werden, wobei pD = d = — log D.

2. Um die Anschaulichkeit der Angabe der Grenzkonzentration als Zahlenverhältnis zu wahren, könnte man sie durch zwei Zahlen darstellen G = a/b. Dies bedeutet: man schreibe 1 : a und hänge an a soviel Nullen an, als b angibt. Z.B. G = 15/3 bedeutet 1 : 15000.

Literatur S. 631.

RÉSUMÉ

Pour l'indication de la sensibilité des réactions qualitatives l'auteur propose deux simplifications:

1. La limite de dilution, exprimée actuellent par D, peut être remplacée par pD ou d, où pD = d = — log D.

2. Pour exprimer, comme par le passé, la limite de dilution de façon claire par un rapport de chiffres, on pourrait l'exprimer par G = a/b. On écrit alors 1 : a et on ajoute à a autant de zéros qu'indique b. Par exemple, G = 15/3 signifie 1 : 15000.

SUMMARY

Two propositions have been made in order to simplify the indication of the sensitivity of qualitative reactions.

1. The limit of dilution should no longer be expressed by D but by pD or d, where pD = d = — log D.

2. In order to express the limit of dilution clearly the ratio G = a/b may be used. Then the limit of dilution is found by writing 1 : a with so many zeros as given by b. *f.i.*, G = 15/3 means 1 : 15000.

LITERATUR

[1] F. FEIGL, *Mikrochemie*, 1 (1923) 4.
[2] F. L. HAHN, *ibid.* 8 (1930) 75.
[3] N. A. SCHOORL, *Z. anal. Chem.* 46 (1907) 658.
[4] Siehe C. J. VAN NIEUWENBURG, J. GILLIS, P. WENGER, *Réactifs pour l'analyse qualitative minérale*, 2ème Rapport, Wepf, Basel 1945.
[5] Nach dem von H. SPITZY bearbeiteten Abschnitt in: G. GORBACH *Mikrochemisches Praktikum*, Graz 1949.
[6] F. EMICH, *Mikrochemisches Praktikum*, Bergmann, München 1931.
[7] A. SCHLEICHER, *Z. anal. Chem.*, 121 (1941) 86, 183, 187.

Eingegangen den 11 Mai 1949

OXYDATION DES SELS MANGANEUX PAR LES PERSULFATES EN MILIEU ALCALIN

par

ODETTE GROSDENIS

Laboratoire de Microanalyse de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (France)

La réaction la plus courante de caractérisation de l'ion manganeux est son oxydation en acide permanganique violet; cette oxydation étant réalisée en milieu acide par:

a) Bioxyde de plomb et acide nitrique.

b) Persulfate de sodium en présence de nitrate d'argent.

Inconvénients. 1. Ne se fait pas en présence de chlorures.

Il est nécessaire dans le cas a) de faire bouillir longtemps la solution avec de l'acide nitrique concentré pour chasser les ions chlorhydriques.

Dans le cas b) de mettre un excès plus ou moins grand de solution de nitrate d'argent.

2. Dans ce dernier cas la coloration n'est stable que si elle est faible et si le nitrate d'argent n'est pas trop concentré.

Nous avons essayé de réaliser l'oxydation en milieu alcalin, par le persulfate de sodium ou d'ammonium. Si elle est possible, les ions chlorhydriques ne seront plus gênants, car en milieu alcalin, le système ox/red: Mn^{+7}/Mn^{+2} n'est plus oxydant vis à vis du système: $Cl_2/2Cl^-$; les ions MnO_4^- formés subsisteront.

Une oxydation de ce genre a été signalée par F. FEIGL ET FRANKEL[1], qui chauffent les sels manganeux avec une solution d'hypobromite de sodium 0.1 N, en présence de 2 ml d'une solution de sulfate de cuivre à 1%. Ils obtiennent la coloration violette du permanganate — limite d'identification: 2.5 γ. Concentration limite: 1/25000.

Nous avons réalisé les essais suivants:

I. Essais sans catalyseurs

1. Dans un microtube, on introduit: 1 goutte Cl_2Mn N/10 + 1 goutte OH_2 + un petit cristal de $S_2O_8Na_2$ + 2 gouttes de soude 2N. On fait bouillir doucement, on obtient une coloration rose de la solution surnageant un précipité brun de manganite.

2. Une goutte Cl_2Mn N/100 + 1 goutte OH_2 + 1 cristal $S_2O_8Na_2$ + 2 gouttes

soude 2N. On fait bouillir, on obtient un précipité brun, pas de coloration de la solution.

3. 1 goutte Cl_2Mn N/100 + 1 goutte OH_2 + 1 cristal $S_2O_8Na_2$ + 2 gouttes soude 4N. On observe une coloration rose au-dessus du précipité brun après ébullition de plusieurs secondes.

Pour une concentration en manganèse et une alcalinité suffisantes, l'oxydation alcaline au persulfate peut donc donner du permanganate — l'équation est la suivante:

$$2\,Mn^{+2} + 5\,S_2O_8^{-2} + 16\,OH^- \rightarrow 2\,MnO_4^- + 10\,SO_4^{-2} + 8\,OH_2$$

II. Essais avec catalyseurs

Nous avons employé comme catalyseurs des éléments susceptibles de donner à l'instar de l'argent, des oxydes de valence supérieure instable.

1. Avec sel de nickel, les essais sont réalisés sur une solution de chlorure manganeux, successivement avec soude 2N, 4N, 5N, persulfate de sodium solide, puis une goutte de solution chlorure de nickel N/10. Après ébullition, on observe la coloration violette intense de la solution surnageant un précipité noir d'oxydes — Maximum de coloration avec soude 4N (en milieu soude 5N, la teinte faiblit considérablement). Cette coloration est d'une stabilité extraordinaire par rapport à celle obtenue en milieu acide, mais la réaction est moins sensible.

Limite de sensibilité: $6 \cdot 10^{-5}$ Mn^{+2} par litre.

2. Avec sel de cobalt (chlorure de cobalt N/10).

La réaction est très nettement moins sensible, l'oxyde étant trop stable.

3. Avec sel de cuivre. En microtube; une goutte de solution à essayer + 1 goutte sulfate de cuivre N/10 + 1 cristal persulfate de sodium + 2 gouttes soude 2N, on fait bouillir; on obtient une solution violette surnageant un précipité noir d'oxydes; la coloration est excessivement stable, aux fortes comme aux faibles concentrations en manganèse.

Limite d'identification: 0.11 γ.

Limite de sensibilité: $2 \cdot 10^{-5}$ Mn^{+2} par litre.

Le chrome gêne par la coloration jaune du chromate, empêchant la détection de petites quantités de manganèse.

Remarque: Contrairement à ce qui est signalé par K. M. FILIMANOWITSCH[2] pour le cas d'oxydation à l'hypobromite de sodium, la présente réaction ne permet pas de détecter des quantités de cuivre inférieures à quelques γ car avec ces teneurs, même en utilisant une solution de chlorure manganeux N/10, la teinte observée est de même intensité que celle obtenue sans catalyseur. La réaction ne peut donc être caractéristique du cuivre que pour les fortes teneurs et en l'absence de nickel, de cobalt et d'argent.

Bibliographie p. 634.

RÉSUMÉ

En milieu alcalin, en présence de catalyseurs, les sels manganeux sont oxydés en permanganates par les persulfates alcalins. La coloration violette obtenue est excessivement stable même en présence de chlorures.

SUMMARY

In alkaline media, in the presence of catalysts, manganous salts are oxidized to permanganates by alkali persulphates. The violet coloration obtained is exceedingly stable, even in the presence of chlorides.

ZUSAMMENFASSUNG

In alkalischem Milieu, bei Gegenwart von Katalysatoren, werden die zweiwertigen Mangansalze durch Alkalipersulfat zu Permanganat oxydiert. Die beobachtete violette Färbung ist ausserordentlich stabil, selbst in Gegenwart von Chlorionen im Überschuss.

BIBLIOGRAPHIE

[1] F. Feigl et E. Frankel, *Ber.*, 65 (1932) 541.
[2] K. M. Filimanowitsch, *Z. anal. Chem.*, 86 (1931) 234.

Reçu le 15 juillet 1949

SUR LES COMBINAISONS DE LA DIMÉTHYLGLYOXIME AVEC LE NICKEL PEROXYDÉ

par

M. HOOREMAN

Institut Pasteur, Service du Professeur M. LEMOIGNE;
et Laboratoire du Professeur G. CHARLOT, *Paris (France)*

FEIGL[1] a montré que la diméthylglyoxime donne avec le nickel peroxydé un complexe rouge soluble dont la formule serait: $[HON = C(CH_3)-C(CH_3) = NO]_2NiO$.

On a admis ultérieurement que ce complexe est un chelate, et on a modifié en conséquence la formule précédente[2]. Le but de ce travail n'est d'ailleurs pas d'établir la formule développée qu'il convient d'attribuer à ce complexe, mais de signaler que la diméthylglyoxime donne avec le nickel peroxydé, non pas un seul, mais deux complexes différents.

Dans ces complexes, ou tout au moins dans celui qui était déjà connu, le nickel serait à la valence 4 d'après FEIGL. Il y a lieu actuellement de reconsidérer cette conclusion; cependant, quand nous aurons à désigner le nickel peroxydé, nous emploierons encore la notation Ni (IV), afin d'abréger l'écriture.

EXISTENCE DE 2 COMPLEXES DIFFÉRENTS

L'un de ces complexes — nous l'appellerons I — se forme en présence de quantités limitées de diméthylglyoxime et d'un excès de Ni (IV), dans des conditions qui peuvent être celles du mode opératoire déjà donné pour le dosage de la diméthylglyoxime[3]; nous les rappelons ici:

Réactifs. A. Chlorhydrate d'hydroxylamine — solution à 6% de $ClH. NH_2OH$ dans l'eau distillée.

B. Acétate d'ammonium — solution à 60% de $CH_3-CO_2NH_4$ dans l'eau distillée.

C. Indicateur d'oxydo-réduction[4] — solution à 1.5% d'amidon soluble, 0.3% de IK et 20% de ClK dans l'eau distillée (ClK, ajouté à forte dose, supprime l'éventualité d'un développement bactérien aux dépens de l'amidon).

D. Eau de brome — solution à 6% de BrK et 6% de Br dans l'eau distillée.

E. Chlorure de nickel — solution à 2% de $Cl_2Ni. 6H_2O$ dans l'eau distillée.

F. Ammoniaque — solution à 25% de NH_3 (environ 12 N).

Bibliographie p. 641.

Mode opératoire. Dans une fiole de 20 ml, placer 10 ml de solution contenant moins de 600 μg de diméthylglyoxime, et 1 ml de A; ajouter 0.5 ml de B, 0.5 ml de C; puis, à l'aide d'une burette, D jusqu'à coloration bleue de l'indicateur; à partir de ce moment, continuer l'addition de D goutte à goutte, en agitant après chaque goutte: la coloration vire brusquement du bleu au jaune pâle. Ajouter alors 0.5 ml de E, 1 ml de F, agiter; compléter à 20 ml et colorimétrer.

La variation de l'intensité des colorations, exprimée par la valeur de la déviation obtenue avec le colorimètre Meunier et l'écran bleu, en fonction de la quantité de diméthylglyoxime est représentée par la Fig. 1 (l'écran bleu du colorimètre laisse passer les radiations ayant une longueur d'onde comprise entre 350 et 550 mμ); dans ces conditions, 100 divisions de l'appareil correspondent à une densité optique de 0.33.

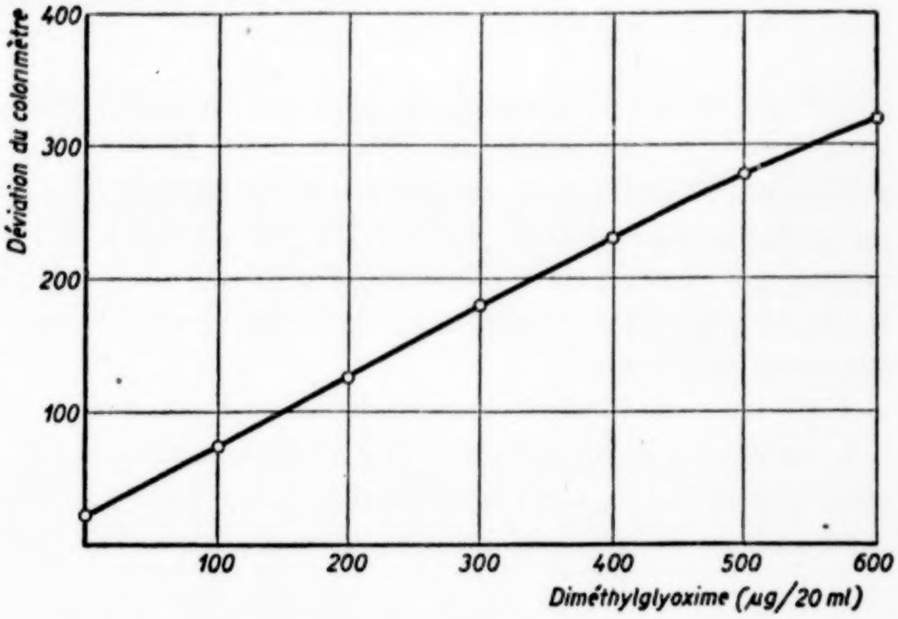


Fig. 1. Variation de l'intensité des colorations pour des quantités variables de diméthylglyoxime et un excès de Ni (IV) (formation du complexe I)

Remarque. Dans ce mode opératoire, établi pour le dosage de la diméthylglyoxime[3], la présence du chlorhydrate d'hydroxylamine est imposée par des considérations étrangères à la question qui nous occupe ici; l'acétate d'ammonium, en tamponnant la solution, favorise l'oxydation de l'hydroxylamine en nitrite et nitrate; enfin, l'utilisation d'un indicateur d'oxydo-réduction permet d'oxyder Ni (II) en Ni (IV) sans détruire la diméthylglyoxime. Pour plus de détails, se reporter à notre précédente publication[3].

L'autre de ces complexes — nous l'appellerons II — se forme en présence de quantités limitées de Ni (IV) et d'un excès de diméthylglyoxime, dans des conditions qui peuvent être celles du mode opératoire suivant:

Réactifs. Les réactifs C, F, décrits ci-devant; en outre:

Bibliographie p. 641.

D'. Eau de brome — ce réactif s'obtient en diluant au 1/50 le réactif D décrit ci-dessus.

G. Diméthylglyoxime — solution à 0.03 $^0/_0$ (300 mg/l) de diméthylglyoxime dans l'eau distillée.

Mode opératoire. Dans une fiole de 20 ml, placer 5 ml d'une solution de chlorure de nickel contenant moins de 100 µg de Ni (II). Ajouter 0.5 ml de C, 10 ml de G; puis, à l'aide d'une burette, D' jusqu'à coloration jaune pâle de l'indicateur. Ajouter encore 0.5 ml de F, compléter à 20 ml et colorimétrer.

La variation de l'intensité des colorations en fonction de la quantité de Ni (IV) est représentée par la Fig. 2.

Très vraisemblablement, ces 2 complexes I et II sont des composés chimiquement définis, puisque, l'un comme l'autre, ils suivent la loi de BEER. Et ils se distinguent nettement l'un de l'autre par leur coloration (I est rouge orange et II rouge violacé), leur stabilité, ainsi que nous le préciserons ci-après. Bien entendu, au lieu d'obtenir exclusivement, soit I, soit II, comme dans les conditions précédentes, on obtient généralement un mélange en proportions variables de I et II, si on modifie ces conditions.

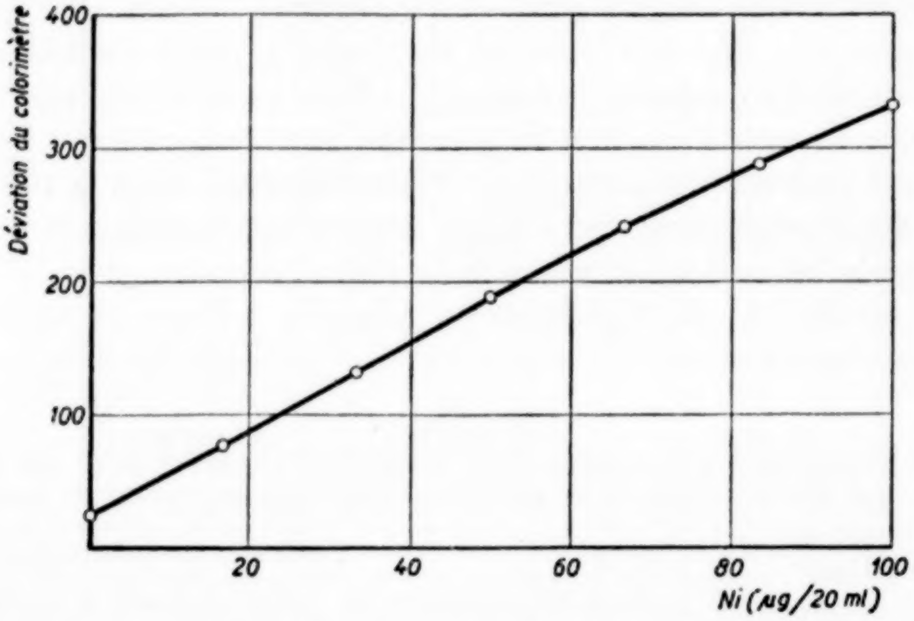


Fig. 2. Variation de l'intensité des colorations pour des quantités variables de Ni (IV) et un excès de diméthylglyoxime (formation du complexe II)

Si ces 2 complexes n'ont pas été distingués jusqu'ici, c'est que l'on ne pouvait mettre à volonté Ni (IV) en présence de quantités *connues* de diméthylglyoxime; en effet, une partie variable de la diméthylglyoxime ajoutée se trouvait nécessairement détruite par l'oxydant utilisé pour transformer Ni (II) en Ni (IV). Mais, ayant défini des conditions qui permettent l'oxydation de Ni (II) en Ni (IV) sans provoquer une destruction de diméthylglyoxime, nous avons pu opérer sur des quantités connues et limitées de diméthylglyoxime, et par suite observer la formation de 2 complexes différents.

COMPOSITION DE CES COMPLEXES

Il est difficile, sinon impossible, d'isoler ces complexes à l'état pur en raison de leur instabilité, et par conséquent de déterminer directement leur composition; mais celle-ci peut s'étudier indirectement. Dans ce but, à une quantité fixe de Ni (IV), nous ajoutons des quantités variables de diméthylglyoxime, et nous observons l'intensité et la tonalité des colorations obtenues.

En pratique, nous partons de 5 ml d'une solution à 0.04% (40 mg/l) de $Cl_2Ni.6H_2O$, soit de 49.2 μg de Ni (II). Nous ajoutons 0.5 ml de C, 0.4 à 6 ml de G dilué au ½ (soit 60 à 900 μg de diméthylglyoxime); à l'aide d'une semi-microburette, D' jusqu'à la coloration rouge violacé de l'indicateur, — sans aller ici jusqu'à la coloration jaune pâle, afin de réduire au maximum le risque de destruction de la diméthylglyoxime. Cinq minutes, 1 heure et 24 heures après l'addition des réactifs, nous colorimétrons avec l'appareil de Meunier, en utilisant l'écran bleu.

Le Tableau I rassemble nos résultats. Nous indiquons, dans la 1ère colonne la quantité de diméthylglyoxime introduite; dans la 2ème colonne le nombre n de mol/g de diméthylglyoxime par atome/g de nickel; dans les 3ème, 4ème et 5ème colonnes, les déviations du colorimètre 5 minutes, 1 heure et 24 heures après l'addition des réactifs.

TABLEAU I

VARIATION DE L'INTENSITÉ DES COLORATIONS POUR UNE QUANTITÉ FIXE DE Ni (IV), SOIT 49.2 μg, ET DES QUANTITÉS VARIABLES DE DIMÉTHYLGLYOXIME (DIM.)

Quantité de dim. (μg)	$n = \frac{\text{dim. (mol/g)}}{\text{Ni (IV) (atome/g)}}$	Déviation du colorimètre		
		après 5 min	après 1 heure	après 24 heures
60	0.615	46	48	coloration détruite
120	1.23	77	77	*id.*
165	1.69	106	103	*id.*
195	2.00	118	112	*id.*
225	2.31	129	126	*id.*
285	2.92	135	146	71
345	3.54	145	168	118
390	4.00	145	175	137
435	4.46	150	181	164
510	5.23	154	183	161
600	6.15	155	185	168
900	9.22		185	

Sur le Tableau I on constate que les colorations atteignent leur intensité maximum en moins de 5 min pour $n < 2$ mais en 1 h seulement pour $n > 2$; on constate également que l'intensité maximum des colorations n'augmente plus de façon

Bibliographie p. 641.

significative avec n, dès que n dépasse nettement la valeur 4. Par ailleurs, on remarque que les colorations ont, pour n < 2 une tonalité rouge-orangé comme celle du complexe I, et pour n > 4 une tonalité rouge-violacé comme celle du complexe II; pour 2 < n < 4, la tonalité des colorations est intermédiaire entre le rouge orange et le rouge violacé.

Tout cela suggère qu'il se forme, pour n < 2 le complexe I dans lequel 1 atome de nickel serait associé à 2 molécules de diméthylglyoxime, pour n > 4 le complexe II dans lequel 1 atome de nickel serait associé à 4 molécules de diméthylglyoxime, et pour 2 < n < 4 un mélange en proportions variables de I et II. On s'explique alors pourquoi les colorations atteignent leur intensité maximum en 5 min pour n < 2 et en 1 heure seulement pour n > 2: c'est que pour n > 2 le complexe II a la possibilité de se former, et que sa vitesse de formation est relativement faible puisqu'un atome de nickel doit, dans ce cas, s'associer à 4 molécules de diméthylglyoxime, au lieu de 2 seulement comme dans le cas du complexe I.

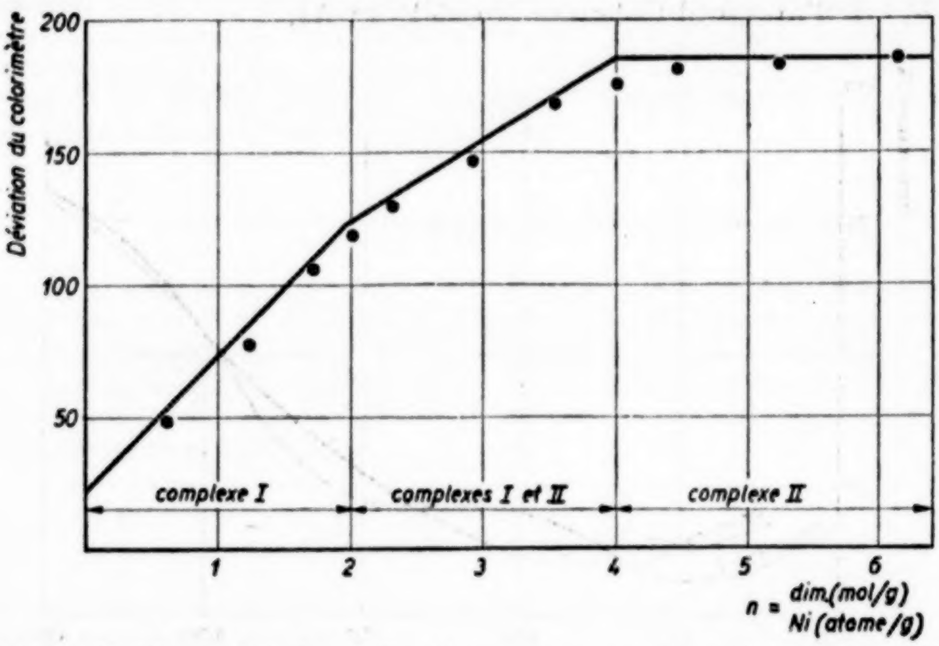


Fig. 3. Variation de l'intensité des colorations pour une quantité fixe de Ni (IV) et des quantités variables de diméthylglyoxime; courbe théorique et points expérimentaux. (Formation du complexe I, puis du complexe II).

Supposons donc qu'un atome de nickel est associé à 2 molécules de diméthylglyoxime dans I, et à 4 dans II. Si n = 2, soit pour 195 μg de diméthylglyoxime, tout le nickel peut théoriquement se transformer en I et, d'après la Fig. 1, la déviation 123 du colorimètre doit être atteinte; si n = 4, tout le nickel, soit 49.2 μg peut théoriquement se transformer en II et, d'après la Fig. 2, la déviation 185 du colorimètre doit être atteinte. Ceci permet de tracer la courbe théorique de la Fig. 3, donnant la déviation du colorimètre en fonction de la quantité de diméthylglyoxime; sur la même figure nous indiquons les points expérimentaux correspondant aux déviations maxima, qui nous sont donnés par le Tableau I.

Comme il fallait s'y attendre, les points expérimentaux se situent tous au dessous de la courbe théorique; mais les écarts, étant en moyenne de 4% seulement sont suffisamment faibles pour qu'on puisse les attribuer à l'imprécision inévitable de nos déterminations. Cet accord satisfaisant entre courbe théorique et points expérimentaux démontre la validité des hypothèses ayant conduit au tracé de la courbe théorique. Un atome de nickel est donc bien associé à 2 molécules de diméthylglyoxime dans le complexe I, et à 4 dans le complexe II.

PROPRIÉTÉS DE CES COMPLEXES

Ces complexes diffèrent l'un de l'autre par leurs colorations, qui sont voisines, mais nettement distinctes: comme nous l'avons déjà dit, I est rouge-orangé et II rouge-violacé. La Fig. 4 donne les spectres d'absorption de ces complexes, établis à l'aide de l'appareil Coleman (modèle 11 A).

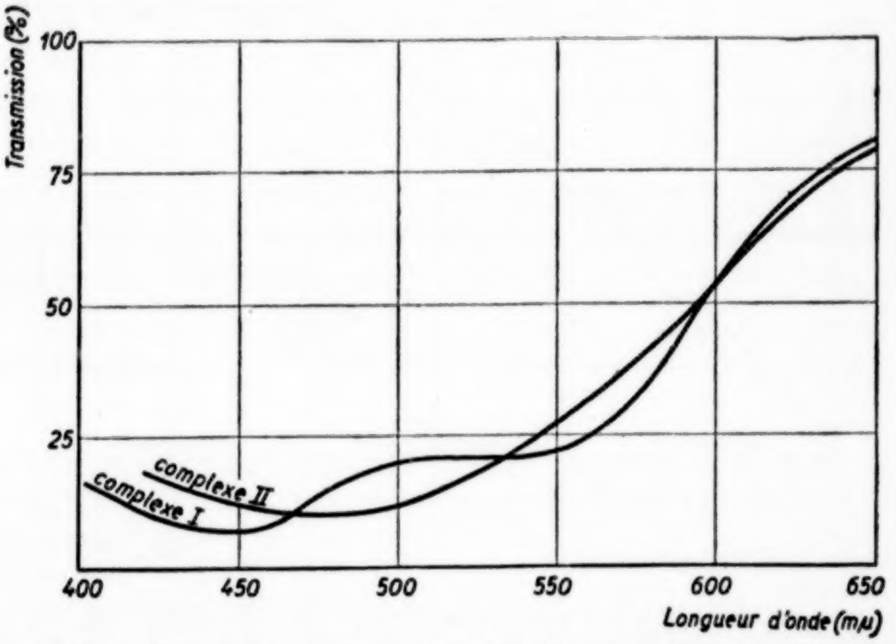


Fig. 4. Spectres d'absorption des complexes I et II. Ces complexes se distinguent aussi par la vitesse de formation, plus faible pour II que pour I, ainsi que nous l'avons signalé ci-dessus.

Ces complexes se distinguent encore par la stabilité, plus grande pour II que pour I. Par exemple, le Tableau I montre que le complexe I, qui pour n = 2 se forme exclusivement en moins de 5 min, se détruit ensuite complètement en 24 h; tandis que le complexe II, qui pour n = 4 se forme exclusivement en 1 heure environ, ne subit en 24 h qu'une destruction de 20%. Cette différence de stabilité apparaît également si l'on ajoute un réducteur tel que le réactif A: I et II se transforment alors en un précipité rose bien connu dans lequel le nickel est à la valence 2, mais la quantité minimum de réducteur qui provoque cette transformation est bien plus faible dans le cas de I que dans le cas de II.

Remarque. Le fait que la diméthylglyoxime donne avec Ni (IV) deux complexes distincts, et non un seul comme on l'avait cru jusqu'ici, présente un intérêt du

Bibliographie p. 641.

point de vue théorique, mais également du point de vue pratique. En effet, ces complexes sont actuellement utilisés pour le dosage, soit de la diméthylglyoxime[3], soit du nickel[5]; et, dans ce dernier cas, il pourrait y avoir formation d'un mélange en proportions variables des complexes I et II, d'où des anomalies éventuelles dans les résultats.

Nous adressons nos vifs remerciements à Monsieur le Professeur G. CHARLOT pour les conseils qu'il nous a donnés au cours de ce travail.

RÉSUMÉ

La diméthylglyoxime donne avec le nickel peroxydé deux complexes colorés distincts, dont un seulement avait déjà été signalé. Un atome de nickel est associé à 2 molécules de diméthylglyoxime dans l'un deux, et à 4 dans l'autre; ces complexes diffèrent par leur coloration, leur vitesse de formation, leur stabilité. Indépendamment de leur intérêt théorique, ces conclusions ont un intérêt pratique, puisque ces complexes sont actuellement utilisés pour le dosage de la diméthylglyoxime et du nickel.

SUMMARY

Dimethylglyoxime gives with nickel in the peroxidized form two distinct coloured complexes, of which only one has previously been noted. One atom of nickel is associated with 2 molecules of dimethylglyoxime in the one, and with 4 in the other; these complexes differ in their colour, speed of formation and stability. Quite apart from their theoretical interest, these conclusions are of practical value, since these complexes are actually used for the determination of dimethylglyoxime and of nickel.

ZUSAMMENFASSUNG

Dimethylglyoxim gibt mit Nickelperoxyd zwei verschiedene, gefärbte Komplexe von denen bisher erst eines beschrieben worden ist.

Ein Atom Nickel entspricht in dem einen Komplex 2, in dem anderen 4 Molekülen Dimethylglyoxim; diese Komplexe unterscheiden sich durch ihre Farbe, ihre Bildungszeit, ihre Beständigkeit. Abgesehen von ihrer theoretischen Bedeutung haben diese Schlüsse auch eine praktische Bedeutung, da diese Komplexe gegenwärtig zur Bestimmung von Dimethylglyoxim und Nickel verwendet werden.

BIBLIOGRAPHIE

[1] F. FEIGL, *Ber.*, 57 (1924) 758.
[2] H. DIEHL, *Chem. Revs.*, 21 (1937) 39.
[3] M. HOOREMAN, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 606.
[4] G. CHARLOT, *Bull. soc. chim.*, 8 (5) (1941) 222.
[5] H. A. J. PIETERS, W. J. HANSSEN ET J. J. GEURTS, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 377.

Reçu le 16 mars 1949

SOME FURTHER ANALYTICAL APPLICATIONS OF AMMONIUM BENZOATE

AN INVESTIGATION INTO THE USES AND LIMITATIONS OF AMMONIUM BENZOATE FOR THE QUANTITATIVE ESTIMATION OF TIN, TITANIUM, ZIRCONIUM, THORIUM, BISMUTH AND CERIUM, AND FOR THEIR SEPARATION FROM OTHER ELEMENTS

by

ALAN JEWSBURY AND G. H. OSBORN

Analytical Department, The British Drug Houses, Ltd., Poole, Dorset (England)

INTRODUCTION

Ammonium benzoate was first proposed by KOLTHOFF *et al*[1] for the precipitation and separation of iron, aluminium and chromium from other cations of the third group and the alkaline earth ions. The advantage claimed for this method was that the co-precipitation was much less than that which occurred when these elements were precipitated by ammonia. In this paper KOLTHOFF also pointed out that other tetra and trivalent elements were quantitatively precipitated with ammonium benzoate and that certain other elements were partially precipitated.

A recent paper[2] has described in greater detail the separation of aluminium from cobalt, chromium, nickel and zinc. And more recently still another author[3] has described a method for the separation of aluminium from iron in which iron is first reduced to the ferrous state by thioglycollic acid, when the iron does not form an insoluble benzoate.

The present authors[4] have proposed a method for the separation of aluminium and beryllium using ammonium benzoate. In this method aluminium is precipitated in a buffered solution at p_H 3.5–4.0 at which p_H beryllium does not form an insoluble benzoate.

In view of this it was decided to investigate the p_H at which other selected elements formed insoluble benzoates.

References p. 655.

EXPERIMENTAL WORK

0.5 g of a salt of the element under investigation was dissolved in about 100 ml of water. To this were added 20 ml conc HCl and 20 ml of 10% ammonium acetate solution; the solution was then heated almost to boiling. 20 ml of 10% ammonium benzoate solution were added followed by ammonia drop by drop with stirring until the precipitate started to form. Further additions were then made carefully until precipitation was complete. The p_H of the solution was determined approximately by means of indicators. It was necessary for the precipitation to be effected from hot solution otherwise benzoic acid crystallised from the acid solution. The table shows the results obtained:

TABLE I

Element	Precipitation complete with ammonium benzoate in presence of ammonium acetate at p_H
Cr^{+3}	3.0–3.5 Only complete on boiling
Al^{+3}	3.0–3.5
Fe^{+3}	3.0–3.5
Fe^{+2}	No precipitate
Ti^{+4}	4.0–4.5
Ti^{+3}	3.0–3.5
Zr^{+4} (& Hf) in HCl & HNO_3	1.0–1.5
Zr^{+4} (& Hf) in H_2SO_4	2.0–2.5
Th^{+4} in HCl & HNO_3	1.5–2.0
Th^{+4} in H_2SO_4	3.0–3.5
Ce^{+4}*	2.5–3.0
Ce^{+3}	No precipitate
Bi^{+3}	2.5–3.0 (in the absence of acetate)
Sn^{+4}	2.5–3.0
Sn^{+2}	Commences to precipitate at about p_H 3.0 and continues to precipitate up to p_H 7
Be^{+2}	6.5–7.5 when a mixture of the hydroxide and the benzoate is obtained
Pb^{+2}	No precipitate below p_H 7
Cu^{+2}	No precipitate
U^{IV}	Partial precipitation at p_H 6.5
Sb^{+3}**	No precipitate in absence of chloride

* Use H_2SO_4 not HCl for acidification.
** Use HNO_3 not HCl for acidification.

KOLTHOFF had reported partial precipitation of Pb and Cu as benzoates. The authors found that in the case of copper this did not occur in the presence of ammonium acetate; and in the case of lead a turbidity was obtained only when the p_H was greater than 7. KOLTHOFF's finding that the following ions did not form insoluble benzoates was confirmed in the presence of acetate: V^{IV}, V^{V}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Mn^{+2}, Zn^{+2}, Ca^{+2}, Ba^{+2}, Sr^{+2}, Mg^{+2}, K^+, Na^+, NH_4^+, Li^+, Cd^{+2}, Hg^{+2}. In addition it was found that thallium and germanium gave no precipitate with ammonium benzoate under the above conditions. Similarly yttrium gave no precipitate until p_H 6.5, when apparently the hydroxide came down; and with lanthanum no precipitation occurred until the p_H had risen to 7.5.

Whilst the above table suggested certain separations, it was also decided to try the effect of thioglycollic acid, already proposed to keep iron in solution in the ferrous state, as a complexing or reducing agent to see if further separations were possible.

The experiments were carried out as previously on those elements that gave a precipitate with benzoate in the presence of acetate, except that excess thioglycollic acid was added prior to the addition of ammonia to the hot acid benzoate solution. The results in Table II were obtained:

TABLE II

Elements complexed or reduced with thioglycollic acid thereby not forming insoluble benzoates	Cr^{+3}, Fe^{+3}, Ce^{+4}, Bi^{+3}, Sn^{+4}, Sn^{+2}, U^{IV}
Elements forming insoluble benzoates in the presence of thioglycollic acid	Al^{+3}, Ti^{+4}, Ti^{+3}, Zr^{+4}, Hf^{+4}, Th^{+4}, Be^{+2}

Other complexing agents were then tried including tartaric, citric and salicylic acids. Citric and tartaric acids were found to possess no preferential complex-forming properties which were of value, but salicylic acid was found to form complexes with some elements, *e.g.*, aluminium, but not titanium.

In carrying out these experiments it was discovered that salicylic acid behaves very much like meta nitrobenzoic acid[5, 6] in that it gives precipitates with Zr, Hf, Th, Ce^{+4}, but not Ce^{+3}. Zr and Hf give a precipitate if the acid concentration is N/1 or less, whilst Th does not precipitate until the concentration falls to N/100. The effect of the addition of salicylic acid prior to the attempted precipitation as benzoate by the method already described is shown in Table III. Those elements precipitating as salicylates are omitted.

TABLE III

EFFECT OF ADDITION OF SALICYLIC ACID, PRIOR TO PRECIPITATION AS BENZOATE

Cr^{+3}	No precipitate obtained
Al^{+3}	No precipitate obtained
Fe^{+3}	No precipitate obtained
Ti^{+4}	Precipitate obtained, complete at p_H 7.5
Ti^{+3}	Precipitate obtained, complete at p_H 7.5
Ce^{+3}	No precipitate until p_H 7
Bi^{+3}*	Precipitate p_H 2.5–7.0
Sn^{+4}	No precipitate until about p_H 7
Sn^{+2}	Precipitate p_H 3.0–7.0
Be^{+2}	No precipitate obtained

* In H_2SO_4, without acetate.

The advantages of the benzoate precipitation for iron and aluminium are that the precipitates are very readily filterable and that the amount of co-precipitation is relatively low. With these advantages in mind and with the separations suggested by the above experiments it was decided to investigate the use of ammonium benzoate for the quantitative precipitation and separation of various elements. The elements investigated will be dealt with in turn.

TIN

It is well-known that hydrated SnO_2 has an extremely slow filtration rate. The authors have found that when stannic tin is precipitated with benzoate at p_H 2.5–3.0 a readily filterable precipitate is obtained.

The procedure adopted was as follows: 0.2 g of AnalaR tin was dissolved in 20 ml conc HCl and oxidized with bromine. The excess bromine was removed by boiling and the liquor was diluted to 150 ml. 20 ml each of 10% ammonium benzoate solution and 10% ammonium acetate were added, followed by a few ml of thymol blue indicator solution. After heating almost to boiling strong ammonia solution was added drop by drop with stirring until the indicator changed to a full yellow. The p_H was now about 3.0 and all the tin was precipitated. The solution was boiled for 2 minutes, allowed to stand on a steam bath for 15 minutes and then filtered through a Whatman No. 41. Occasionally the first runnings were found to contain traces of the precipitate and it was necessary to refilter the first few ml. The precipitate must not be confused with the benzoic acid which crystallises out as the solution cools in the collecting beaker. It is essential that all these filtrations are carried out with very hot liquors.

The precipitate was washed with 200 ml of a 1% ammonium benzoate solution adjusted with HCl and NH_3 to the full yellow of thymol blue.

The filter paper was then dried, carefully ignited in a silica basin, treating with HNO_3 before final ignition. Low recoveries of SnO_2 were obtained. The experiment was repeated several times but results varying from 90–96% recovery were obtained in spite of the fact that the filtrates had been free of tin. It was concluded that tin was lost by volatilization during ignition.

The benzoate precipitates contained adsorbed benzoic acid and so could not be weighed directly as such. Attempts were made to remove the excess benzoate from the precipitate by washing with a hot 2% NH_4NO_3 solution and then with a little water. This procedure, however, caused loss not only of the adsorbed benzoate but of that combined with the tin, and on drying at 110° C the product obtained had a variable tin content which approximated to 70% Sn. However, on igniting this to SnO_2 good recovery of the initial Sn was obtained.

Further experiments were carried out in which the precipitate collected on a No. 41 Whatman filter paper was washed with a hot 2% NH_4NO_3 solution. The precipitate was seen to lose its crystalline nature as the benzoate was washed out.

References p. 655.

About 100 to 150 ml of wash liquor were required to remove any visible signs of benzoate, after which it was washed with a further 50 ml. The remaining product readily ignited to the oxide and good recoveries were obtained. Examples are given in Table IV.

TABLE IV

Sn Taken	Sn Recovered (Calculated from SnO_2)	Recovery %
0.2015 g	0.2004 g	99.5
0.1946 g	0.1939 g	99.6

This method has since been used successfully in our laboratories for routine gravimetric assays on pure tin salts.

As Sn^{+2} is not completely precipitated at p_H 3.0 it is essential that all the tin be in the stannic form before precipitation.

The experiments were repeated in the presence of copper and then in the presence of lead. Considerable co-precipitation occurred in both cases as shown in the table.

Sn Taken	Cu Taken	Cu in Precipitate	% Cu in Precipitate
0.2199 g	0.1145 g	0.0101 g	8.8
0.2163 g	0.1145 g	0.0116 g	10.1
Sn Taken	**Pb Taken**	**Pb in Precipitate**	**% Pb in Precipitate**
0.1822 g	0.1457 g	0.0226 g	12.4

Antimony formed no precipitate with benzoate but in the presence of hydrochloric acid there was a tendency for the oxychloride to be formed. In the presence of hydrochloric acid and with a large excess of KCl no precipitation as benzoate or oxychloric occurred. However, in precipitating Sn^{+4} at p_H 3.0 in the presence of antimony and a large excess of KCl, the majority of the antimony came down with the tin.

SUMMARY

The benzoate method is suitable for the gravimetric determination of stannic tin, giving a readily filterable precipitate. This precipitate must be washed substantially free from benzoate with NH_4NO_3 solution before ignition and weighing as oxide. Many elements including Ce^{+3}, Be, Pb, Cu, Co, Ni, Mn, Zn and Mg do not give a precipitate under these conditions The co-precipitation of copper and lead, however, with one precipitation introduces considerable errors. A separation from Sb was not obtained. The co-precipitation of other elements not yielding precipitates under these conditions has not yet been investigated. Elements giving a precipitate under the same conditions are Al, Fe^{+3}, Zr, Th, Ce^{+4}, Bi and Cr^{+3}.

References p. 655.

TITANIUM

As the precipitation of titanium as benzoate is unaffected by the presence of thioglycollic acid and as the only other elements known to give a precipitate under these conditions are Al, Zr, Hf and Th, it was thought that good separations of titanium from those elements not precipitating might be achieved.

The precipitation of titanium was carried out exactly as described under tin except that the p_H was adjusted to p_H 3.5 using bromophenol blue as indicator, and an excess of thioglycollic acid was added before the addition of ammonia. The wash liquor was prepared by dissolving 10 g ammonium benzoate and 20 ml acetic acid in 1 litre of hot water. After washing the precipitate was ignited to the oxide in a platinum crucible.

The experiments were carried out on aliquots of a solution of $Ti(SO_4)_2$ made from pure TiO_2 by dissolving 1 g in conc H_2SO_4, diluting and filtering off a small amount of insoluble and making up to 250 ml.

50 ml portions were taken for a determination and good agreement was obtained between the results found by this method and the results obtained when the TiO_2 was precipitated with ammonia, although the results obtained tended to be a little low: *i.e.*

TiO_2 Taken	TiO_2 Recovered	Recovery %
0.1992 g	0.1980 g	99.4
0.1354 g	0.1340 g	99.0

Further experiments were carried out in which 0.2 g $FeSO_4.7H_2O$ was added before precipitation of the titanium in the presence of thioglycollic acid. *A white residue giving a good recovery of TiO_2 was obtained showing a clean separation from iron.*

TiO_2 expected	TiO_2 found after precipitation in presence of iron	Recovery %
0.1980 g	0.1984 g	100.2
0.1340 g	0.1346 g	100.2

A further experiment in which other elements were present in great excess of the titanium present was carried out. 0.1 g quantities of stannic chloride (hydrated), ferrous sulphate AnalaR, calcium chloride (dried) AnalaR, magnesium sulphate AnalaR and chromium sulphate were added to the acid solution of the titanium sulphate before precipitation in the presence of excess thioglycollic acid. The results below show that some co-precipitation had taken place, but as only one precipitation of the titanium had been carried out and as the impurities were present in such large quantities a reasonable separation had been achieved. *The experiment was repeated with a double precipitation when it was found that the co-precipitation introduced an error of $< 2\%$.*

	TiO_2 expected	TiO_2 obtained in presence of Sn, Fe, Ca, Mg and Cr	Recovery %
One precipitation	0.1980 g	0.1364 g	101.8
Two precipitations	0.1340 g	0.2067 g	104.4

Other elements which would precipitate with Ti are Zr, Th and Al. Aluminium in the presence of excess salicylic acid did not precipitate whilst titanium came down. A great excess of salicylic acid was, however, required to prevent precipitation of the aluminium at p_H 3.5 and for these experiments 10 g of salicylic acid was added for every 0.1 g Al_2O_3 present. To achieve complete precipitation it was necessary to adjust the p_H to about 7.5 with ammonia. The precipitate was washed with hot 1% ammonium benzoate solution adjusted to p_H 7.5 with HCl and NH_3.

TiO_2 expected	TiO_2 found in presence of 0.2 g $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$
0.0990 g	0.0985 g

It was found in assaying titanyl potassium oxalate AnalaR by this method, that if all the oxalate was not previously destroyed by H_2SO_4 treatment, then low results were obtained. Oxalate inhibited the precipitation of titanium.

The remaining elements which would give a precipitate with benzoate and thioglycollic acid at p_H 3.5 are Zr and Th. A good separation between Zr and Ti as benzoates was not obtained and this will be discussed later under zirconium. The separation from Th was not investigated, although Th will give a precipitate in N/100 HCl with salicylic acid, whilst titanium will not. The effect of Be also was not investigated but the p_H of precipitation of Be (p_H 6.5) is sufficiently greater than that of titanium in the presence of thioglycollic acid to prevent serious interference (cf. The separation of aluminium and beryllium[4]).

SUMMARY

Titanium may be estimated by precipitation with ammonium benzoate in the presence of thioglycollic acid at p_H 3.5 and weighing as TiO_2 after ignition. The other elements giving a precipitate under these conditions are Zr, (Hf), Th, and Al. It has been shown that a good separation can be achieved from Sn, Fe, Ca, Mg and Cr in two precipitations when all are

present. Ti may be separated from Al by addition of salicylic acid prior to precipitation as benzoate. The possibility of the removal of Zr (Hf) and Th as salicylates prior to precipitation of titanium, is suggested.

ZIRCONIUM

Zirconium was found to form an insoluble benzoate at a very low p_H. Precipitation started at about p_H 0.5 and was complete between p_H 1.0 and 1.5. Initial difficulty was found in choosing a suitable indicator to show complete precipitation. The precipitated zirconium benzoate strongly adsorbed the indicator which took on a different colour from the indicator in solution. Methyl violet 6B with a p_H range 0.1–3.2 was tried. Precipitation began as the indicator turned from yellow to green and was not complete until a green-blue colour was obtained at which stage the indicator was totally adsorbed and the supernatant liquor was colourless. This effect is difficult to observe, however, as it requires allowing the precipitate to settle after each addition of NH_3. Cresol red with a p_H range 0.2–1.8 was also tried. Precipitation was complete at the orange colour of the indicator. This again was not satisfactory as the indicator was adsorbed and did not indicate the true p_H of the solution. A mixed indicator of methyl violet 6B and cresol red was found most satisfactory. This changed from a red colour to a distinct blue when precipitation was complete. The indicators were adsorbed on the precipitate which when filtered off gave an almost colourless solution. This filtrate was a green colour to methyl violet and a red-orange colour to cresol red.

Experiments were carried out in 25 ml aliquots of a solution of 1 g of zirconium oxychloride in 250 ml of water. The precipitation was carried out as follows: The aliquot was diluted to 150 ml with water, 30 ml concentrated HCl and 20 ml 10% ammonium acetate were added. The solution was then heated to boiling and 20 ml 10% ammonium benzoate were added, followed by 20 drops B.D.H. cresol red indicator solution (0.02%) and 7 drops 0.1% methyl violet 6B. Strong NH_3 solution was added slowly with stirring until the indicator turned to a full blue. The solution was boiled for 2 minutes and allowed to stand for 15 minutes on a steam bath. Then it was filtered on a Whatman No. 41, the first runnings being refiltered, and washed with a boiling 1% ammonium benzoate solution adjusted to the orange colour of cresol red with HCl. Boiling wash liquor is recommended to prevent benzoic acid from crystallising out in the stem of the funnel. After ignition to the oxide in a platinum crucible the following results were obtained:

25 ml precipitated with NH_3 gave 0.0495 g ZrO_2
25 ml precipitated with benzoate gave 0.0496 g ZrO_2

As the zirconium precipitation with benzoate is unaffected by the presence of thioglycollic acid its precipitation in the presence of Fe, Cu, Zn and Ce was tried with thioglycollic acid present. It was found, however, that copper was co-precipitated with the zirconium. An experiment was carried out, therefore, in which thioglycollic acid was added to a copper salt and the precipitate which was formed dissolved in excess HCl. Ammonium benzoate and ammonium acetate were added to the hot solution followed by NH_3 slowly with stirring. No precipitate was observed below p_H 7. However, it was evident that zirconium acted as an excellent collector for copper under these conditions and this might possibly prove useful to separate copper from say Fe, Pb or Cd.

A further experiment omitting copper was carried out. 0.1 g each of ferrous sulphate AnalaR, cerous ammonium sulphate and stannic chloride (hydrated) were added to a 25 ml aliquot of the previous solution and the precipitation carried out in the presence of thioglycollic acid using the mixed indicator.

The weight of ZrO_2 recovered was 0.0501 g as against 0.0495 g expected. *This indicated a good separation from Fe, Ce and Sn in one precipitation with a very small amount of occlusion.*

In an attempt to achieve a separation from copper as well as iron, cerium and tin the following experiments were carried out:

0.1 g each of copper ammonium chloride, ferrous sulphate AnalaR, cerous ammonium sulphate and stannic chloride (hydrated) were added to a 25 ml aliquot of the solution. The first precipitation was carried out as usual in the absence of thioglycollic acid to remove the copper. After filtering off the precipitate and washing, the precipitate was redissolved in HCl, 3 ml of thioglycollic acid added and the precipitation repeated.

The weight of ZrO_2 obtained was 0.0498 g ZrO_2 as against 0.0495 g ZrO_2 expected. *This indicated a very good separation from copper, iron, cerium and tin in two precipitations.*

25 ml of zirconium solution was also precipitated in the presence of thioglycollic acid after the addition of 0.1 g each of uranyl acetate AnalaR and chromium sulphate, and aluminium sulphate equivalent to 0.0200 g Al_2O_3 to the solution. The zirconium was precipitated first, filtered off and washed, and then the aluminium was precipitated as benzoate in the filtrate at p_H 3.5–4.0 using bromophenol blue. Addition of excess NH_3 caused no further precipitation. The recovery of ZrO_2 was 0.0486 g against 0.0495 g which indicated slight losses, whilst the Al_2O_3 recovered was 0.0219 as against 0.0200 added. The aluminium precipitate was tinged slightly yellow, probably due to traces of uranium. *Further experiments were not carried out but the separation of zirconium and aluminium from one another and from uranium and chromium is indicated.*

Zirconium was found to behave like thorium in that if H_2SO_4 was used for acidification instead of HCl, then the p_H for complete precipitation was higher. In H_2SO_4 solution the Zr was completely precipitated only at p_H 2.0–2.5. Sulphuric acid solution is not recommended, however, because of danger of bringing down the basic sulphate. In the presence of HNO_3 the p_H of precipitation is the same as for HCl.

References p. 655.

Experiments were carried out in HCl solution to effect a separation of zirconium from titanium. 0.2 g zirconium oxychloride and about 0.2 g $TiCl_4$ were dissolved in HCl and the zirconium precipitated as above but without the addition of thioglycollic acid. TiO_2 was found with the ZrO_2 and its presence confirmed by colorimetric estimation with peroxide.

ZrO_2 expected	0.0953 g
ZrO_2 found	0.1041 g

SUMMARY

Zirconium in HCl or HNO_3 solution may be estimated by precipitation with ammonium benzoate at p_H 1.0–1.5 using a mixed indicator and subsequent weighing as ZrO_2 after ignition. The precipitation is unaffected by thioglycollic acid in whose presence the only other elements giving precipitates are Al, Ti and Th. In the presence of thioglycollic acid the effects due to co-precipitation in presence of iron, cerium and tin were small. If copper is present this can be removed by precipitation of the Zr in the absence of thioglycollic acid. In the presence of thioglycollic acid the copper comes down with the Zr. Separations from Al, Ce^{III} and U^{IV} also are indicated in the presence of thioglycollic acid. A good separation from Ti was not obtained.

THORIUM

Thorium formed a flocculent easily filterable precipitate with ammonium benzoate at p_H 1.5–2.0 which was unaffected by the presence of thioglycollic acid.

Thorium can, of course, be separated from all elements excepting the rare earth elements and scandium by precipitation as oxalate in slightly acid solution. The precipitate may, however, be contaminated with zirconium, calcium, strontium and barium. The main problem is the separation of thorium from the rare earth elements.

The authors have not investigated all the rare earths in detail but from the work carried out it appears probable that thorium could be separated from them and from traces of calcium, strontium and barium that may remain after the oxalate separation.

Experiments show that using thorium nitrate AnalaR a good recovery of the thorium as ThO_2 was obtained after ignition of the benzoate. The precipitation was carried out by dissolving 0.2 g thorium nitrate AnalaR in 150 ml of water and 10 ml concentrated HNO_3 and heating almost to boiling. 20 ml each of 10% ammonium benzoate and 10% ammonium acetate and 3 ml of thioglycollic acid (90%) were added together with a few drops of cresol red followed by ammonia drop by drop until the indicator turned just yellow. After boiling for 2 minutes and standing for 15 minutes on a steam bath, the precipitate was filtered on a No. 41 and washed with 1% ammonium benzoate solution adjusted to the first yellow of cresol red with nitric acid and ammonia. The precipitate was dried and ignited to ThO_2. The following results were obtained:

ThO_2 expected from NH_3 figure	0.1033 g
ThO_2 recovered	0.1027 g

To investigate the separation that might be achieved from other metals about 0.2 g thorium nitrate together with 0.1 g ferrous sulphate AnalaR, 0.1 g ceric ammonium sulphate (low in other rare earths) and 0.12 g yttrium nitrate were dissolved in 150 ml of water and 10 ml of conc HNO_3. 3 ml of thioglycollic acid (90%) were added and the precipitation and ignition carried out exactly as above. The ThO_2 obtained was a pure white and was slightly less than that expected.

ThO_2 expected from benzoate figure	0.0982 g
ThO_2 found after precipitation of Ce, Fe and Y	0.0970 g

It was found that thorium in the presence of sulphuric acid does not completely precipitate with ammonium benzoate at p_H 2.0, as it does in the presence of HNO_3. Precipitation was only complete at p_H 3.0–3.5. In the presence of HCl it behaves as in HNO_3.

The above experiments were repeated using H_2SO_4 instead of HNO_3 and using bromophenol blue as indicator. The precipitate was washed with 1% ammonium benzoate solution adjusted with H_2SO_4 to p_H 3.5. The following results were obtained:

ThO_2 expected from NH_3 figure	0.0538 g
ThO_2 recovered	0.0532 g

When thorium was precipitated in the presence of 0.1 g ferrous sulphate AnalaR, 0.1 g ceric ammonium nitrate and 0.12 g yttrium nitrate exactly as previously but acidifying with sulphuric acid, the following results were obtained:

ThO_2 expected from benzoate figure	0.0964 g
ThO_2 recovered in presence of Y, Ce and Fe	0.0965 g

SUMMARY

Thorium can be estimated by precipitation with ammonium benzoate at p_H 2.0 in HCl and HNO_3, and at p_H 3.5 in H_2SO_4, followed by ignition to the oxide. The only elements giving a precipitate under these conditions and in the presence of thioglycollic acid are Zr, Ti and Al. This suggests a good separation from the rare earth metals and scandium, and it has been shown that thorium may be separated from iron, cerium and yttrium.

BISMUTH

It was found that bismuth did not form an insoluble benzoate in the presence of HCl as the insoluble oxychloride formed first. Ammonium acetate also interfered with the precipitation as benzoate — the bismuth precipitating as benzoate over a wide range of p_H from 2.5–7.0. However, if $Bi(NO_3)_3$ acidified with HNO_3 was precipitated with benzoate at p_H 3.0 (just yellow to thymol blue), all the Bi came down in a readily filterable form and could be filtered off on a Whatman No. 41 paper.

If this precipitate was ignited to the oxide considerable reduction took place making this procedure undesirable. Experiments were carried out starting with electrolytic Bi metal and after solution in HNO_3 precipitating as above at p_H 3.0. The precipitate was filtered on asbestos in a weighed Gooch crucible and washed first with 150 ml of hot 2% NH_4NO_3 solution and then with 100 ml of hot water. After drying to constant weight at 110° C the product obtained contained about 70% Bi. Results obtained varied between 68.0–70.9%.

The recovery of bismuth by benzoate was checked by an electrolytic method. 0.1 g of metallic bismuth was dissolved in about 10 ml of conc HNO_3 and the nitrous fumes boiled off. The Bi was then precipitated with benzoate at p_H 3.0 and washed with a hot 1% ammonium benzoate solution adjusted with HNO_3 and NH_3 to p_H 3.0. The precipitate was then dissolved in 150 ml of hot water together with 5 ml of 70% perchloric acid. 0.1 g of gelatine was added and the Bi was electrolysed out at 2 ½ amps for one hour. A complete recovery of bismuth taken was obtained.

To investigate whether the benzoate method would achieve a separation from lead the above experiment was repeated with a solution obtained by dissolving 0.1 g Pb and 0.1 g Bi in HNO_3. The recovery of Bi on the cathode was 2.4% high and the total Pb which had been co-precipitated with the Bi was 3.2% of the amount originally taken.

Bi taken	Pb taken	Weight of metal on cathode	Weight of PbO_2 on anode
0.1000 g	0.1000 g	0.1024 g	0.0007 g

SUMMARY

Bi is quantitatively precipitated with ammonium benzoate, but is not to be recommended as a means of estimation because of the difficulty of weighing as benzoate or of burning off to the oxide or of reduction to the metal. It may, however, prove useful as a means of separation of Bi from other elements, prior to the determination of the Bi by some other method such as electrolysis. For example, with one precipitation the co-precipitation of Pb when Bi was precipitated in the presence of an equal weight of Pb was only 3.2%.

CERIUM

KOLTHOFF had reported quantitative precipitation of ceric cerium with ammonium benzoate. It was found, however, that if one took a ceric salt in solution and ensured complete oxidation with ammonium persulphate and then attempted to precipitate in the usual manner with ammonium acetate and ammonium benzoate at about p_H 3.0 using B.D.H. wide range indicator paper externally to indicate the p_H, losses invariably occurred. The filtrate was found to be free from ceric salt but always contained some cerous. The amount of cerous ion present varied according to the length of time and temperature at which the ceric compound was in contact with the benzoate. In the absence of ammonium acetate the same reduction of the ceric occurred. On prolonged boiling almost complete

References p. 655.

reduction took place. As cerous cerium does not precipitate with benzoate this method is, therefore, unsuitable for the estimation of cerium.

Acknowledgement

The authors thank the DIRECTORS OF THE BRITISH DRUG HOUSES, LIMITED, for permission to publish this paper.

GENERAL SUMMARY

The precipitation of a number of elements with ammonium benzoate has been investigated. Conditions have been described for the quantitative precipitation and subsequent estimation by ignition to the oxide of stannic tin, titanium, zirconium and thorium. Bismuth is quantitatively precipitated with benzoate but owing to the subsequent difficulty of estimating the amount of bismuth in the precipitate the method can only be recommended where an electrolytic finish can be employed. Ceric cerium cannot be satisfactorily estimated with benzoate as reduction to cerous always occurs.

By control of the p_H and by using thioglycollic acid as a complex-forming or reducing agent or salicylic acid as a complex-forming agent, a number of estimations have been suggested in the presence of otherwise interfering elements. Similarly separations of those elements giving precipitates with ammonium benzoate from some of those elements not precipitating have been described.

Further detailed study of the value of ammonium benzoate in effecting quantitative separations of elements appears desirable.

RÉSUMÉ GÉNÉRAL

La précipitation de certains éléments à l'aide de benzoate d'ammonium a été étudiée. Les conditions sont données pour la précipitation quantitative, ainsi que le dosage par calcination, à l'état d'oxyde, pour l'étain (IV), le titane, le zirconium et le thorium.

Le bismuth précipite quantitativement, mais on peut difficilement le doser directement dans le précipité ou par calcination. Si on utilise cette séparation, il faudra terminer le dosage par une méthode électrolytique. Avec le cérium (IV), les résultats ne sont pas satisfaisants, en raison de la réduction en cérium (III).

En présence d'éléments perturbateurs, on peut, soit faire varier le p_H, soit former des complexes à l'aide d'acide thioglycollique ou d'acide salicylique, ou encore ajouter un réducteur.

D'autre part, les auteurs décrivent les méthodes de séparation à l'aide de benzoate d'ammonium.

ALLGEMEINE ZUSAMMENFASSUNG

Die Fällung einiger Elemente mit Ammoniumbenzoat wurde untersucht. Die Bedingungen für die quantitative Fällung und die darauffolgende Bestimmung durch Verbrennen zum Oxyd wurden für Zinn (IV), Titan, Zirconium und Thorium beschrieben.

Wismuth wird durch Benzoat quantitativ gefällt; es ist aber schwer darnach im Niederschlag zu bestimmen. Diese Trennungsmethode ist daher für Wismuth nur in Verbindung mit einer elektrolytischen Bestimmungsmethode zu empfehlen. Für Cerium (IV) sind die Ergebnisse nicht befriedigend, da immer ein Teil zu Cerium (III) reduziert wird.

In Gegenwart von störenden Elementen kann man das p_H ändern, oder eine komplex-

bildende Substanz (Thioglykolsäure, Salicylsäure), oder ein Reduktionsmittel (Thioglykolsäure) anwenden.

Die Trennung von mit Ammoniumbenzoat fällbaren und nicht fällbaren Elementen wird beschrieben.

REFERENCES

[1] I. M. Kolthoff, V. A. Stenger, and B. Moscovitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934) 812
[2] A. A. Smales, *Analyst*, 72 (1947) 14.
[3] H. N. Wilson, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 330.
[4] G. H. Osborn and A. Jewsbury, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 108.
[5] A. C. Neish, *J. Am. Chem. Soc.*, 26 (1904) 780.
[6] G. H. Osborn, *Analyst*, 73 (1948) 381.

Received June 10th, 1949

VOLUMETRIC DETERMINATION OF SMALL AMOUNTS OF URANIUM

(CHROMOUS CHLORIDE AS REDUCING AGENT)

by

WILLIAM D. COOKE, FRED HAZEL AND WALLACE M. McNABB

Department of Chemistry and Chemical Engineering, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania (U.S.A.)

During an investigation of a solid reaction which involved the formation of ferric chloride, it became necessary to make a number of determinations of the amount of ferric chloride formed. A review of the literature showed that, of the methods available for the determination of iron, reduction by liquid zinc amalgam followed by titration of the ferrous iron with a standard oxidizing agent was the most rapid. This method was found to be inconvenient, however, because of the inert atmosphere which had to be maintained for complete reduction[6, 7]. A method was developed in which the need of an inert atmosphere was eliminated and a small amount of chromous chloride used to complete the reduction[1]. For smaller amount of iron, ranging from 9 milligrams to 0.1 milligram, chromous chloride alone was found to be a satisfactory reducing agent. Average errors of 0.25%, with samples containing more than 1 mg of iron, and 0.9%, for samples containing less than 1 mg of iron, were obtained[2]. It appeared from a study of the oxidation potentials involved (Table I) that the same reducing agent might be applied to the determination of uranium. Since most of the methods for the determination of small amounts of uranium are inadequate in one way or another[5], and because of the current interest in the element, it was decided to apply the same reducing agent to the determination of this metal.

Chromous chloride reduces uranium to the quadrivalent state. The best results are obtained when the temperature of the solution is kept below 20° C. The addition of a small amount of solid carbon dioxide retards the air oxidation of chromous chloride sufficiently to permit reduction of all the uranium to the +4 valence state. A low potential redox indicator, phenosafranine, is used to follow the course of the reduction of uranium and the air oxidation of the excess chromous ions. The colour change of this indicator (pink to colourless) occurs at a potential

References p. 659.

of —0.28 volts which is between that of the chromous-chromic ion potential and the potential corresponding to oxidation by atmospheric oxygen. The indicator becomes colourless when the uranium is completely reduced and an excess of chromous ions is present. The change of the indicator from colourless to pink occurs when the oxidation of the excess chromous ion is complete. Following standard practice an excess of ferric ions is added to the solution containing the U^{IV} ion. The equivalent amount of ferrous ion formed is titrated with standard dichromate solution. Diphenylaminesulphonic acid is used as the indicator.

TABLE I

OXIDATION POTENTIALS

	Volts
$UO_2 = UO_2^{+2} + 2e^-$	—0.33 (4)
$Cr^{+2} = Cr^{+3} + e^-$	+0.41 (4)
$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$	—1.23 (4)
$Fe^{+2} = Fe^{+3} + e^-$	—0.77 (4)
$H_3In^{+2} = In^+ + 3H^+ + 2e^-$ (Phenosafranine)	—0.28 (8)

REAGENTS

Ferric Sulphate — a 2.5% solution in 1% sulphuric acid.

Phenosafranine — a 0.025% water solution.

Chromous Chloride — a 0.5 N solution of C.P. chromic chloride in 1 N hydrochloric acid is shaken vigorously in a dropping bottle with 15 ml of 2% zinc amalgam until the solution becomes a bright blue. The solution is stored in the dropping bottle. Occasional shaking may be necessary to regenerate the chromous ion.

Potassium Dichromate — a 0.01 N and a 0.003 N solution were made up by weight from U.S. BUREAU OF STANDARDS' potassium dichromate.

Diphenylamine Sulphonic Acid — a 0.16% solution was prepared from the barium salt[9].

Zinc Amalgam — Prepared according to the method previously described[1].

Uranium Solution — Ten grams of C.P. uranyl acetate was dissolved in water, sulphuric acid added, and the solution evaporated to fumes and diluted to 500 ml. The solution was analysed by the method of KOLTHOFF AND LINGANE[3].

PROCEDURE

Solutions containing 1–25 mg of uranium were diluted to 5–25 ml. Sulphuric acid was added until the solution was three normal with respect to this reagent. The temperature of the solution was kept below 20° C. A pea-sized piece of solid carbon dioxide was added and approximately twice the theoretical amount of 0.5 N chromous chloride. The solution was allowed to stand about two minutes, and then two drops of phenosafranine were added (the phenosafranine was decolourized which indicated an excess of chromous ions). Filtered air was bubbled through the solution at least one minute to insure complete oxidation of excess chromous to chromic ions, and one ml of H_3PO_4 added. The solution was then diluted with an equal volume of water. The reappearance of the pink colour of the indicator at this point indicated complete removal of the excess chromous ions. One to three ml of ferric sulphate solution were added along with 0.05 to 0.2 ml of diphenylamine sulphonic acid, and the Fe^{II} titrated with potassium dichromate. A correction of 0.05 ml of 0.01 N potassium dichromate was subtracted for each 0.1 ml of indicator used.

RESULTS

U Taken mg	U Found mg	Error %
26.05	26.00	−0.2
	26.04	0.0
	25.99	−0.2
	25.94	−0.4
	mean 25.99	
10.42	10.45	+0.3
	10.43	+0.1
	10.42	0.0
	10.35	−0.7
	mean 10.41	
5.21	5.18	−0.6
	5.20	−0.2
	5.18	−0.6
	5.20	−0.2
	mean 5.19	
1.04	1.03	−1.0
	1.04	0.0
	1.04	0.0
	1.02	−2.0
	mean 1.03	

SUMMARY

A volumetric method is proposed for the rapid determination of small amounts of uranium. The hexavalent uranium is reduced to the quadrivalent state by chromous chloride, the excess

References p. 659.

of which is destroyed by air oxidation. A low potential redox indicator is used to follow the reduction and air oxidation. Ferric sulphate is added to the solution and the resulting ferrous ion titrated with dichromate solution.

RÉSUMÉ

Les auteurs proposent une méthode volumétrique rapide pour le dosage de l'uranium en faible quantité. L'uranium hexavalent est réduit à l'état tétravalent par le chlorure de chrome (II), l'excès de ce dernier est détruit par oxydation à l'air. On utilise un indicateur à bas potentiel rédox pour suivre la réduction et l'oxydation à l'air. On ajoute du sulfate ferrique à la solution et les ions ferreux formés sont titrés par une solution de dichromate.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine volumetrische Methode zur raschen Bestimmung kleiner Uranium-Mengen wird vorgeschlagen. Das sechswertige Uranium wird zur vierwertigen Stufe reduziert durch Chrom(II)-chlorid, dessen Überschuss durch Luftsauerstoff zerstört wird. Ein Indikator mit niedrigem Redox-Potential wird angewendet zur Verfolgung der Reduktion und Luft-Oxydation. Eisen(III)-sulfat wird sodann zur Lösung zugegeben und das sich bildende Eisen(II)-ion mit Dichromat-Lösung titriert.

REFERENCES

[1] COOKE, HAZEL, AND MCNABB, *Anal. Chem.*, in press.
[2] COOKE, HAZEL, AND MCNABB, *Anal. Chem.*, in press.
[3] KOLTHOFF AND LINGANE, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 1871.
[4] LATIMER AND HILDEBRAND, *Reference Book of Inorganic Chemistry*, 4th ed., p. 474, The Macmillan Co., New York 1940.
[5] PEPKOWITZ, *United States Atomic Energy Commission*. Document MDDC-727, 1945.
[6] SEMOYA, *Z. anorg. Chem.*, 138 (1934) 291.
[7] SMITH AND KURTZ, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14 (1942) 854.
[8] STIEHLER, CHEN, AND CLARK, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 891.
[9] WILLARD AND YOUNG, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 5 (1933) 154.

Received April 22nd, 1949

A PROPOS DU DOSAGE GRAVIMÉTRIQUE DE L'ARGENT ET DU CUIVRE, AU MOYEN DE L'α-NITROSO-β-NAPHTOL

par

P. E. WENGER, D. MONNIER ET Z. BESSO

Laboratoire de Chimie Analytique et de Microchimie Université, Genève (Suisse)

Dans une série de recherches parallèles[1], nous avons étudié le réactif, α-nitroso-β-naphtol, au moyen de méthodes physico-chimiques. De ce travail, il résulte que, par potentiométrie, il a été possible d'établir les conditions optima pour des dosages gravimétriques.

Il était intéressant de se rendre compte si, en pratique, l'on obtenait avec ces données de bons résultats. Nous avons donc choisi l'argent et le cuivre qui forment avec l'α-nitroso-β-naphtol des complexes de constitution connue[2]. L'expérience montre que les conditions données par la potentiométrie permettent d'avoir de bons résultats. Nous donnons brièvement les conditions de ces dosages.

A. ARGENT

Mode opératoire: Le milieu dans lequel on opère est au p_H 8.5; il est tamponné par 50 ml d'une solution de borax M/20 et 50 ml d'acide borique en solution M/5; on utilise le réactif en liqueur alcoolique à 1%.

Nous avons employé pour les essais une solution de nitrate d'argent contenant 4 g au litre et nous avons fait des prises de 20 ml.

Pour chaque mg d'argent, il faut prévoir 0.321 ml de réactif. On opère à la température ordinaire, soit 20° environ.

Une fois le précipité obtenu, on laisse déposer au maximum 30 minutes. (Il peut, en effet, se produire une adsorption du réactif qui augmente considérablement avec le temps).

On filtre à travers un Gooch et on lave ensuite avec une solution alcoolique à 30%. On sèche à 110° et on pèse.

Remarque: Pour éviter le passage du précipité à travers le filtre, il est bon de tasser au fond de ce dernier une légère couche d'amiante.

Le dosage peut se faire avec la technique classique ou les techniques semi-micro ou microchimiques. Si l'on opère en "semi-micro", on prendra 5 ml de solution de nitrate d'argent qui correspondent à 12.7 mg d'argent. On ajoutera

Bibliographie p. 662.

5 ml de la liqueur tampon et 4.28 ml du réactif, ce qui représente environ 5% d'excès.

On laisse déposer 20 à 30 minutes, puis on filtre sur semi-micro Gooch, comme plus haut.

Enfin, si l'on choisit la technique microchimique, on utilisera la méthode de PREGL, en faisant une prise de 2 à 3 ml (5 à 7 mg d'argent). Les meilleurs résultats sont obtenus avec une quantité de réactif présentant un excès de 10%.

Voici, à titre d'exemple, quelques résultats:

TABLEAU I

Quantité d'argent (mg)	Excès de réactif	Mg d'argent retrouvé	Différence en %
5.08	5%	5.04	—0.8 %
7.62	10%	7.58	—0.52%
12.70	5%	12.79	+ 0.75%
12.70	5%	12.77	+ 0.58%
50.8	5%	50.86	+ 0.12%

B. CUIVRE

Mode opératoire: Le milieu dans lequel on opère doit avoir un p_H de 5.6; le tampon utilisé est un mélange d'acide acétique et d'acétate de sodium

$$(0.019 \text{ Mol} \frac{0.19}{M} CH_3COOH + \frac{0.0181}{M} CH_3COONa)$$

On utilise le réactif en liqueur alcoolique à 0.5%. Pour les essais, nous sommes partis d'une solution contenant 400 mg de sulfate de cuivre ($CuSO_4.5\,H_2O$) dans 100 ml d'eau (titre en cuivre 1.018 mg par ml).

Nous avons fait des prises de 10 ml, correspondant à 40 mg de sulfate de cuivre et la quantité théorique de réactif par mg de cuivre est égale à 1.1 ml. Toute l'opération s'effectue à la température de 20°; après la précipitation, on laisse reposer pendant 20 à 40 minutes; on filtre, on lave avec une solution alcoolique à 30%. On sèche à 110° et on pèse. Ce dosage est moins délicat que celui de l'argent. A titre d'exemple, voici 2 résultats:

TABLEAU II

Prise $CuSO_4.5\,H_2O$	Trouvé $CuSO_4.5\,H_2O$	Excès de réactif	Différence
40 mg	40.20 mg	5%	+ 0.5 %
40 mg	40.07 mg	5%	+ 0.17%

Bibliographie p. 662.

RÉSUMÉ

Pour la mise au point d'une nouvelle méthode gravimétrique, il est possible d'établir les conditions optima par potentiométrie. Ceci représente une grande économie de temps, car on évite ainsi les nombreux dosages nécessaires pour l'étude de chaque facteur (p_H, solution tampon, excès de réactif, liqueur de lavage, etc.).

Grâce à une étude préalable par potentiométrie, nous avons pu établir très rapidement une nouvelle méthode gravimétrique pour l'argent et le cuivre, au moyen de l'α-nitroso-β-naphtol.

SUMMARY

To establish the optimum conditions in setting up a new method of gravimetric estimation, potentiometry can be helpful. This represents a great saving of time as the numerous experiments necessary for the study of each factor (p_H, buffer solution, excess of reagent, washing solution, etc.) can be eliminated.

Thanks to a preliminary potentiometric study, we have been able very quickly to establish a new gravimetric method for silver and copper using α-nitroso-β-naphtol.

ZUSAMMENFASSUNG

Die optimalen Bedingungen für die genaue Festlegung einer neuen gravimetrischen Methode können mit Hilfe der Potentiometrie bestimmt werden. Dies stellt eine grosse Zeitersparnis dar, da man auf diese Weise die zahlreichen Bestimmungen vermeidet, welche sonst für das Studium von jedem Faktor (p_H, Pufferlösung, Reagensüberschuss, Waschflüssigkeit, usw.) nötig sind.

Dank einer vorgängigen potentiometrischen Untersuchung, haben wir sehr rasch eine neue gravimetrische Bestimmungsmethode für Silber und Kupfer mittels α-Nitroso-β-naphtol festlegen können.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Voir Thèse JACCARD, *Laboratoire de Microchimie et de Chimie analytique*, non encore publiée.

[2] M. ILINSKY, *Ber.*, 17 (1884) 2592.

Reçu le 12 mai 1949

SUR LA PESÉE DU PLOMB SOUS FORME DE TUNGSTATE

par

MME THÉRÈSE DUPUIS

Laboratoire de Chimie B. Sorbonne, Paris (France)

Ayant remarqué que les différents composés servant à doser pondéralement le plomb ont des coefficients analytiques bien trop grands pour les recherches microchimiques, j'ai essayé de doser le plomb sous forme de tungstate WO_4Pb. La courbe de thermolyse effectuée avec la thermobalance de Chevenard montre que dès que l'humidité est partie, le poids du précipité reste rigoureusement constant jusqu'à 945°; cette courbe ne sera donc pas reproduite ici. La pesée du tungstate de plomb avait déjà été utilisée par BERNOUILLI[1], CARRIÈRE ET BERKEM[2] en vue de doser les tungstates. Ces derniers auteurs opéraient à p_H 6–6.5 et faisaient bouillir le mélange pendant 5 minutes pour que le liquide filtré ne soit pas trouble.

J'ai effectué plusieurs séries de dosages à l'aide d'une liqueur titrée de nitrate de plomb et des solutions de tungstate de sodium. Dans une première série effectuée avec de petits volumes d'un réactif très concentré, le précipité adhérait au vase et il était pratiquement impossible de l'en détacher. Dans les séries suivantes, j'ai augmenté le volume de réactif ajouté tout en réduisant sa concentration et en m'efforçant d'opérer au voisinage de p_H 6.3; le précipité obtenu possédait l'aspect laiteux et la liqueur filtrée était trouble. Les nombres trouvés furent cependant trop élevés à cause de la nature colloïdale du précipité qui retenait des quantités variables de réactif. D'autres essais, en présence d'éthanol ou d'acétone ont conduit à des précipités d'aspect analogue. Voici quelques résultats obtenus dans différentes conditions:

TABLEAU I

Calculé	Trouvé	Observations
141.66 mg	142.8 mg	Réactif concentré; précipité adhère
88.51 ,,	89.6 ,,	Réactif dilué + ammoniaque
95.84 ,,	95.72 ,,	Réactif à p_H 6 + éthanol
91.08 ,,	121.08 ,,	Réactif à p_H 6 + nitrate de sodium
1191.86 ,,	1165.09 ,,	Précipité traverse le filtre

Parmi les procédés connus pour traiter les précipités colloïdaux, je n'ai trouvé

Bibliographie p. 664.

aucune méthode pour rendre le dosage gravimétrique du plomb sous forme de tungstate plus satisfaisant.

Enfin, j'ai cherché à utiliser la formation de silicotungstate de plomb à partir du nitrate de plomb et de silicotungstate de sodium; dans la zone de p_H où elle a lieu, la précipitation n'est pas quantitative.

RÉSUMÉ

La pesée du plomb sous forme de tungstate n'est pas pratique.

SUMMARY

It is not practical to weigh lead as wolframate.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Wolframat ist zur gravimetrischen Bestimmung von Blei nicht geeignet.

BIBLIOGRAPHIE

[1] F. Bernouilli, *Pogg. Ann.*, 111 (1860) 573.
[2] E. Carrière et R. Berkem, *Bull. soc. chim. France*, 5 [4] (1937) 1907.

Reçu le 10 mai 1949

MIKROGRAMMVERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DES ORGANISCH GEBUNDENEN STICKSTOFFES NACH DER KJELDAHLMETHODE

von

E. SCHULEK UND GY. FÓTI

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Budapest (Ungarn)

Noch vor Jahren haben E. SCHULEK UND G. VASTAGH[1] eine Arbeit über die wirklichen und vermeintlichen Fehler der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl veröffentlicht. Sie haben festgelegt, dass die bei der Stickstoffbestimmung beobachteten Fehler auf folgende Ursachen zurückzuführen sind: 1. Enormer Überschuss an Lauge beim Freimachen des Ammoniaks, welcher Umstand das mechanische Übergehen alkalischer Tröpfchen beim Destillieren erleichtert. 2. Verwendung von Kautschukpfropfen und Kautschukverbindungen beim Destillierapparat. (Als Vulkanisationsbeschleuniger werden oft stickstoffhaltige organische Verbindungen verwendet!) 3. Ammoniakgehalt der angewandten Reagenzien, besonders der Schwefelsäure. 4. Das durch die Kohlensäure bedingte Titrierfehler besonders beim Mikroarbeiten. Die Alkaliabgabe des Kühlrohres — besonders bei Apparaten aus Jena-Glas — wurde als eine kaum in Frage kommende Fehlerquelle gefunden.

Unsere neuen Versuche richteten sich diesmal auf die Frage, ob es nicht möglich wäre die säurehaltige Vorlage — sei es nun eine starke Säure, oder eine Borsäurelösung nach L. W. WINKLER[2] bei der Destillation gänzlich auszuschalten. Es war zu hoffen, dass eine reine (kohlensäurefreie!) Ammoniaklösung unter Verwendung einer entsprechenden Indikatorlösung sich auch in dem Falle genau titrieren lässt, wenn es sich nur um einige Mikrogramme von Ammoniak handelt.

Es war also zuerst festzustellen, welche Ammoniakmengen in welcher Konzentration sich direkt ohne Verlust titrieren lassen. Zu diesen Zweck wurden zuerst in 100 ml fassenden, weithalsigen Jenaer Titrierkolben verschiedene Mengen (280–1290 γ Stickstoff entsprechend) Ammoniak enthaltende, allerdings kohlensäurefreie, rein wässrige Lösungen gleich, dann nach 1, 2, 3 und 4 Stunden Stehenlassen bei Zimmertemperatur unter Verwendung von Methylrot als Indikator mit 0.004 bzw. 0.01 n Schwefelsäure titriert. Das Volumen der zu titrierenden Lösungen betrug in allen Proben 20 ml. Die Titrierkolben wurden während der

Literatur S. 673.

Wartezeit nicht einmal mit Uhrgläsern bedeckt. Der Inhalt der Kolben wurde in einigen Versuchsreihen während der Wartezeit öfters geschüttelt. Wie aus den Versuchsergebnissen ersichtlich (Tabelle I), können Ammoniakmengen bis 300 γ in 20 ml Wasser alkalimetrisch erfasst werden, ohne dass Verluste zu befürchten wären. Die NH_3-Tension solcher Lösungen ist also bei Zimmertemperatur unbedeutend klein.

TABELLE I

Einwage γ Stickstoff in Form von NH_3	Titriert wurde	Normalität der Schwefelsäure	Verbrauchte Anzahl ml Schwefelsäure	Gefunden γ Stickstoff	Anmerkung
280	zugleich	0.004	4.96	277.9	ohne schütteln
	nach 1 Stunde		4.98	279.0	
	„ 2 Stunden		4.97	278.5	
	„ 3 „		4.96	277.9	
	„ 4 „		4.96	277.9	
670	zugleich	0.01	4.80	672.4	ohne schütteln
	nach 1 Stunde		4.78	669.6	
	„ 2 Stunden		4.69	657.0	
	„ 3 „		4.62	647.2	
	„ 4 „		4.30	602.3	
275	zugleich	0.004	4.90	274.6	zeitweise geschüttelt
	nach 1 Stunde		4.86	272.3	
	„ 2 Stunden		4.92	275.7	
	„ 3 „		4.88	273.4	
	„ 4 „		4.80	271.8	
670	zugleich	0.01	4.80	672.4	zeitweise geschüttelt
	nach 1 Stunde		4.42	619.2	
	„ 2 Stunden		4.62	647.2	
	„ 3 „		4.60	644.4	
	„ 4 „		4.28	599.5	
1290	zugleich	0.01	9.10	1275	zeitweise geschüttelt
	nach 1 Stunde		8.70	1219	
	„ 2 Stunden		8.80	1233	
	„ 3 „		8.85	1240	
	„ 4 „		8.70	1219	

In einer zweiten Versuchsreihe war das Volumen der kohlensäurefreien, wässrigen Lösung, die eine 100–600 γ Stickstoff entsprechende Menge NH_3 enthält, bloss 5–8 ml. Titriert wurde in kleinen Fläschchen von etwa 6 bzw. 14 ml Inhalt. Zu diesem Zweck benutzten wir sogenannte Tuberculin-Behälter aus farblosem Glas

Literatur S. 673.

von etwa 60 mm Höhe und etwa 20–15 mm Durchmesser (Abb. 1) mit nachträglich eingeschliffenen Glasstopfen. Der Inhalt der Fläschchen wurde bei Zimmertemperatur teils sofort, teils nach 1 bzw. 2 Stunden Wartezeit — während die Lösung öfters gut durchgeschüttelt, aber doch offen aufbewahrt wurde, unter Verwendung von einem Tropfen eine r0.02%-igen Methylrotlösung als Indikator mit 0.004 bzw. 0.01 n Schwefelsäure titriert. Die Versuchsergebnisse (Tabelle II) stimmten mit den theoretischen Werten unter 300 γ NH_3 in 5–8 ml Lösung so gut überein, dass es uns aussichtsvoll erschien, auch Destillationsversuche auszuführen. Zu diesem Zweck hat sich der von einem von uns (E. SCHULEK) konstruierte Destillationsapparat (Abb. 2) als besonders geeignet erwiesen.

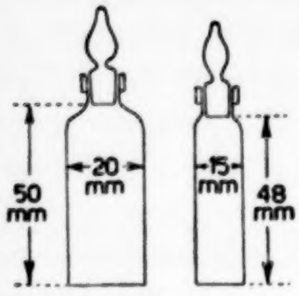


Fig. 1

Der Apparat besteht aus dem mit etwa 25 mm langen Normalschliffen versehenen Kjeldahlkolben von etwa 120 mm Länge und von etwa 12 mm innerer Halsweite, von etwa 25 bzw. 40 ml Inhalt. Der Destillieraufsatz mit dem Kühler besitzt ein eingeschmolzenes Trichterchen mit Glashahn und mit bis zum Boden des Kjeldahlkölbchens reichendem Ausflussrohr. Das Kühlrohr ist so dimensioniert, dass ein Zurücksaugen des Destillates beinahe ausgeschlossen ist. Es ist zweckmässig den Apparat gleich mit je 3 Kjeldahl-Kolben von 25 bzw. 40 ml Inhalt herstellen zu lassen.

In Zusammenhang mit den Destillationsversuchen müssten folgende Fragen geklärt werden: 1. Welche sind die kleinsten Ammoniakmengen, welche aus 20–35 ml wässerigen Lösung ohne Verlust abdestilliert werden können? 2. Welcher Überschuss an Lauge ist notwendig um das Ammoniak abdestillieren zu können? 3. Wie kann die störende Kohlensäure ferngehalten werden? 4. Welcher Indikator und in welcher Konzentration ist zu gebrauchen? 5. Wie soll die Zerstörung und die darauffolgende Neutralisierung der Schwefelsäure ausgeführt werden?

Wie die diesbezüglichen Versuche uns gelehrt haben, kann 0.5 γ Stickstoff in Form von Ammoniak noch mit Sicherheit durch

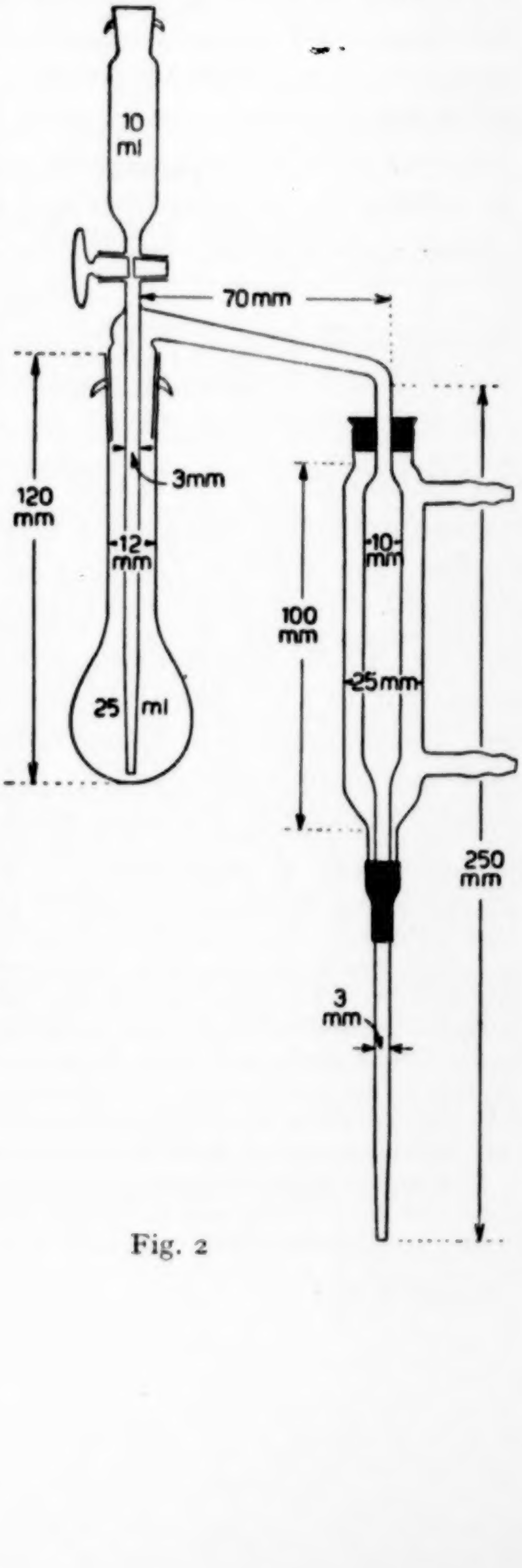


Fig. 2

Literatur S. 673.

TABELLE II

Einwage γ Stickstoff in Form von NH_3	Titriert wurde	Normalität der	Verbrauchte Anzahl ml	Gefunden γ Stickstoff
		Schwefelsäure		
100	zugleich	0.004	1.78	99.7
	nach 1 Stunde		1.79	100.3
	nach 2 Stunden		1.78	99.7
200	zugleich	0.01	1.43	200.3
	nach 1 Stunde		1.43	200.3
	nach 2 Stunden		1.42	198.9
300	zugleich	0.01	2.14	299.8
	nach 1 Stunde		2.11	295.6
	nach 2 Stunden		2.13	298.4
400	zugleich	0.01	2.86	400.6
	nach 1 Stunde		2.83	396.4
	nach 2 Stunden		2.81	393.6
600	zugleich	0.01	4.29	600.9
	nach 1 Stunde		4.23	592.5
	nach 2 Stunden		4.18	585.5

Destillation in 2–3 ml Wasser karbonatfrei isoliert werden*. Aber auch grössere Stickstoffmengen bis zu 300 γ können in 4–5 ml Wasser karbonatfrei abdestilliert werden. Der bei der Destillation verwendete Überschuss an Lauge war bloss 2 Tropfen n Natronlauge. Um kohlensäurefreies Destillat zu erhalten, wurde die etwa 20 bzw. 40 ml betragende, neutrale Untersuchungslösung mit einem Tropfen Methylrot (0.1%), dann mit einem Tropfen n H_2SO_4 versetzt, der Kjeldahlkolben dem Destillieraufsatz, dessen Schliff mit sehr wenig reinem Vaselin oder Vaselinöl eben nur beschmiert war, fest angepasst. Das Ausflussrohr des auf dem Destillieraufsatz befindlichen kleinen Trichters wurde schon im vorhinein mit frisch ausgekochtem dest. Wasser gefüllt. Um den Siedeverzug zu vermeiden streuten wir ein wenig grobes Bimssteinpulver** in den Destillationskolben. Als Vorlage benutzen wir das schon erwähnte, mit frisch ausgekochtem Wasser ausgespülte Tuberculinfläschchen mit einem Tropfen 0.02%-iger Methylrot-, bezw. 0.10%-iger Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium. Nun begannen wir mit der Destillation unter Benützung eines Mikrobrenners. Nachdem 3–4 ml Wasser abdestilliert waren, wurde die Vorlage gewechselt und die Destillation fortgesetzt. Wenn richtig gearbeitet wurde, änderte sich die Farbe des Indikators von neuem 2 ml Destillat nicht. Nun gaben wir 3 Tropfen n Natronlauge, dann etwa 3 ml ausgekochtes Wasser in das Trichterchen und liessen durch behutsames Drehen des Glashahnes soviel Lauge zur Reaktionsflüssigkeit — ohne das Destillieren zu unterbrechen — bis deren Farbe gelb geworden war. Bei dieser Destillation reichte das Kühlrohr bis zum Boden der Vorlage. Das Übergehen des NH_3 bemerkt man nach einigen Sekunden an der Farbänderung des Indikators in der Vorlage. Nachdem etwa 3–4 ml Wasser überdestilliert ist, wird die Vorlage gewechselt. (Die neue Vorlage enthält denselben Indikator!). Die Destillation wird solange fortgesetzt, bis evensoviel Wasser, als das NH_3 haltige Destillat überdestilliert ist. Haben wir richtig gearbeitet, so hat sich die Farbe des Indikators in der Vorlage nicht geändert. Das zweite Destillat benützen wir als Vergleichslösung bei der Titration. Bei dem soeben beschriebenen Destillationsverfahren ist die störende Kohlensäure völlig ferngehalten, ebenso ist es — bei den angegebenen Mengenverhältnissen — überflüssig eine bekannte Menge starke Säure, oder Borsäure in die Vorlage zu geben.

---

* Zum Nachweis des NH_3 bedienten wir uns der NESSLER'schen Methode, aber mit einer Abänderung. Wir arbeiteten gemäss dem Vorschlag von L. JENDRASSIK[3] mit 2 Lösungen: mit ausgekochtem 2 n NaOH und mit einer Quecksilber(II)jodid-Lösung nach der Vorschrift von L. W. WINKLER[4], doch ohne NaOH. (1 g HgJ_2 und 5 g KBr auf 100 ml in NH_3-freiem dest. Wasser gelöst. Die Lösung ist unbegrenzt haltbar!) Die Reaktion wurde, wie folgt, ausgeführt. Das karbonatfreie Destillat wurde zuerst mit 2 Tropfen Lauge, dann mit 2 Topfen Quecksilber (II) jodid-Lösung versetzt. Die sofort entstandene gelbe Farbe vertiefte sich mit der Zeit.

** Die Bimssteinkörnchen sind von etwa 1 mm Dm. Die auf diese Grösse granulierten Körnchen werden 2–3 mal mit 10%-iger HNO_3, dann 3 mal mit dest. Wasser ausgekocht und bei etwa 400° C getrocknet.

Literatur S. 673.

Da es sich um die alkalimetrische Bestimmung ganz winziger Mengen von Ammoniak handelt, müssten wir eine besondere Aufmerksamkeit der Auswahl des anzuwendenden Indikators widmen. Zu diesem Zweck berechneten wir den Äquivalenzpunkt der Ammoniaktitration bei verschiedenen Stickstoffmengen in 5 ml Lösung. Aus den Resultaten und Versuchen ergab sich, dass bis zu 100 γ Stickstoff das alizarinsulfosaure Natrium mit dem Unwandlungsintervall $p_H = 5.5–6.8$ in 0.1%-iger Lösung und über 100 γ Stickstoff das Methylrot mit dem Umwandlungsintervall $p_H = 4.4–6.2$ in 0.02%-iger Lösung die geeignetesten Indikatoren sind. Als Massflüssigkeit wurde eine mit ausgekochtem Wasser bereitete 0.002, bzw. 0.004 n Schwefelsäure angewandt. Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass man beim Titrieren — wenn nötig — zuerst das zweite Destillat, welches als Vergleichslösung dient, mit 1–2 Tropfen der Masslösung auf eine gut vergleichbare Farbnuance einstellt. Diese Säuremenge muss aber natürlich von der auf das erste, das Ammoniak enthaltende Destillat verbrauchten Anzahl ml in Abzug gebracht werden. Zu den Modellversuchen benützten wir eine aus, von uns selbst gereinigtem Ammoniumchlorid hergestellte Lösung von bekanntem Gehalt. Die genauen Anteile dieser Lösung wurden im Zerstörungskolben des Apparates mit 0.5–1 ml reinster konzentrierter Schwefelsäure* versetzt, auf etwa 15 ml mit Wasser ergänzt und unter Kühlung in Gegenwart von Methylrot als Indikator mit 50%-iger Natronlauge neutralisiert. Die Einstellung geschah mit normaler NaOH, bzw. H_2SO_4. Nach der Einstellung wird die Lösung mit einem

---

* Die Schwefelsäure wurde durch Destillation[5] auch von Spuren von Ammoniak befreit.

Literatur S. 673.

Tropfen n H_2SO_4 angesäuert. Die so vorbereitete Lösung wurde nun der Destillation, wie oben beschrieben, unterworfen. Die aus den Modellversuchen erhaltenen, recht befriedigenden Resultate sind in der Tabelle III zusammengestellt.

TABELLE III

Einwage γ Stickstoff in Form von $ClNH_4$	Normalität der	Verbrauchte Anzahl ml	Gefunden γ Stickstoff	Gefunden γ Stickstoff im Mittelwert	Δ in %
	Schwefelsäure				
1	0.002	0.03	0.84	0.84	−16
5	0.002	0.175	4.90	5.0	− 2
		0.182	5.10		+ 2
10	0.002	0.35	9.81	10.03	− 1.9
		0.37	10.36		+ 3.6
		0.35	9.81		− 1.9
		0.36	10.08		+ 0.8
		0.36	10.08		+ 0.8
20	0.002	0.72	20.17	20.00	+ 0.8
		0.71	19.89		− 0.5
		0.73	20.45		+ 2.2
		0.70	19.61		− 2.0
		0.71	19.89		− 0.5
50	0.002	1.77	49.52	49.98	− 1.0
		1.80	50.43		+ 0.9
		1.78	49.87		− 0.3
		1.78	49.87		− 0.3
		1.79	50.15		+ 0.3
50	0.004	0.90	50.43	50.32	+ 0.9
		0.89	49.87		− 0.3
		0.89	49.87		− 0.3
		0.91	50.99		− 0.02
		0.90	50.43		+ 0.9
100	0.004	1.80	100.9	100.08	+ 0.9
		1.79	100.3		+ 0.3
		1.78	99.74		− 0.3
		1.79	100.3		+ 0.3
		1.77	99.18		− 0.8
150	0.004	2.70	151.3	150.3	+ 0.9
		2.67	149.6		− 0.3
		2.69	150.7		+ 0.5
		2.67	149.6		− 0.3
		2.66	149.1		− 0.6
200	0.004	3.55	198.9	200.2	− 0.5
		3.56	199.5		− 0.2
		3.56	200.6		+ 0.3
		3.60	201.7		+ 0.8

Literatur S. 673.

Ein recht wesentliches Problem bedeutet aber auch die Zerstörung des stickstoffhaltigen, organischen Materials. Es sind wohl zahlreiche, darunter viele heterocyklische Stickstoffverbindungen, mit Stickstoff als Heteroatom im Ring, deren Stickstoffgehalt überhaupt nicht, oder nur schwierig nach Kjeldahl zu bestimmen ist. Diesbezüglich war unsere Meinung, dass die Zerstörbarkeit nicht nur von der Kochdauer, vom Katalysator und der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches, sondern auch vom Verhältnis der zu zerstörenden Substanz, der Schwefelsäure und auch des Katalysators abhängt. Deshalb haben wir verschiedene Proteine mit bekanntem Stickstoffgehalt, dann gut definierte Stickstoffverbindungen auf ihren Stickstoffgehalt mit dem eben beschriebenen Verfahren untersucht, wie aus der Tabelle IV ersichtlich, mit gutem Erfolg. Es ist hervorzuheben, dass beim Edestin, Casein und Gliddin eine Zerstörungszeit von 20 Minuten vollkommen genügte. Bei den Stickstoffbestimmungen von Chinin, Papaverin, Pyramidon musste die Zerstörungszeit auf 3 Stunden erhöht werden. Ganz merkwürdig hat sich das Taurin verhalten. Im Makroverfahren konnten wir zu keinen befriedigenden Ergebnissen gelangen. Nach 5-6 stündigem Zerstören konnte bloss 80% des theoretischen Wertes erreicht werden. Mit dem beschriebenen Verfahren aber waren die Resultate schon nach 1½ stündigem Zerstören recht befriedigend.

Zuletzt halten wir es für angezeigt, den Arbeitsgang des von uns in Vorschlag gebrachten Verfahrens kurz zusammenzufassen. Das entsprechend vorbereitete (nötigenfalls getrocknete) Untersuchungsmaterial wird auf einer empfindlichen Mikrowage eingewogen. Ist die Untersuchungssubstanz in genügender Menge vorhanden, so empfiehlt es sich eine Stammlösung zu bereiten, welche etwa 50–100 γ Stickstoff in einem ml entspricht. Eiweisstoffe können in wenig 50%-iger H_2SO_4, andere in wenig konzentrierter NH_3-freier H_2SO_4 verflüssigt bzw. gelöst, dann mit Wasser entsprechend verdünnt werden. Zweckmässig werden nun je 1 ml Lösung (etwa 50–100 γ Stickstoff entsprechend) in dem Zerstörungskolben von 25 ml Inhalt mit 0.5–1 ml konzentrierter H_2SO_4, dann 20–30 mg Selen bzw. "selenhaltiger Kjeldahlmischung von Merck" versetzt und mit einer Mikroflamme bis zum Erscheinen der schweren Schwefelsäuredämpfe abgekocht. Nun wird die Flamme so eingestellt, dass die Schwefelsäure in ruhigem Sieden erhalten bleibt. Dies wird dadurch erleichtert, dass man schon im vorhinein eine Glasperle in den Kolben gibt. Die Zerstörung wird solange fortgesetzt, bis die Schwefelsäure nicht vollständig klar und farblos erscheint. (Bei Eiweisstoffen ist eine Zerstörungsdauer von 20 Minuten in den meisten Fällen genügend, bei anderen Substanzen rechnet man allerdings mit einer längeren Zeitdauer, manchmal mit 3–4 Stunden). Der abgekühlte Kolbeninhalt wird nun mit etwa 15 ml ammoniakfreien Wassers verdünnt und in Gegenwart von einem Tropfen Methylrotlösung, als Indikator unter ständigem Abkühlen tropfenweise mit 50%-iger Natronlauge alkalisch gemacht, dann mit normaler H_2SO_4 neutralisiert, endlich mit einem Tropfen normaler Schwefelsäure angesäuert auf 20 bzw. 35 ml ergänzt. Die mit wenig grobem Bimssteinpulver versetzte Lösung wird nun der Destillation unterworfen und das Ammoniak in

Literatur S. 673.

TABELLE IV

Untersuchte Substanz	Einwage γ Stickstoff entsprechend	Zerstörungsdauer in Minuten	Verbrauchte Anzahl ml 0.004 n H_2SO_4	Gefunden		Δ % im Mittelwert
				Stickstoff γ	in % der Einwaage	
Edestin	57.00	20	1.02	57.15	100.25	— 0.13
			1.00	56.03	98.30	
			1.02	57.15	100.25	
			1.01	56.59	99.29	
			1.03	57.72	101.26	
Casein	41.80	20	0.75	42.02	100.54	+ 0.54
			0.77	43.14	103.22	
			0.74	41.46	99.19	
			0.75	42.02	100.54	
			0.74	41.46	99.19	
Gliddin	48.90	20	0.88	49.31	100.83	— 0.08
			0.86	48.19	98.57	
			0.88	49.31	100.83	
			0.87	48.75	99.69	
			0.87	48.75	99.69	
Chinin HCl	72.62	60	1.04	58.27	80.24	—19.76
		120	1.22	68.36	94.13	— 5.87
		240	1.29	72.28	99.53	— 0.28
			1.31	73.40	98.76	
			1.28	71.72	101.08	
			1.29	72.28	99.53	
	29.10	180	0.52	29.14	100.13	— 0.83
			0.50	28.02	96.28	
			0.53	29.70	102.05	
			0.51	28.58	98.20	
Taurin	58.27	90	1.03	57.72	99.06	— 0.48
			1.02	57.15	98.08	
			1.05	58.83	100.96	
			1.04	58.27	100.00	
Papaverin HCl	44.81	240	0.79	44.26	98.79	— 0.27
			0.81	45.39	101.29	
			0.80	44.83	100.04	
			0.79	44.26	98.79	

Literatur S. 673.

dem Destillat mit 0.002 bzw 0.004 n H_2SO_4 bestimmt. Man befolgt dabei die in dieser Arbeit genau angegebene Arbeitsvorschrift (Seite 668). 1 ml 0.002 n H_2SO_4 = 28.016 γ; 1 ml 0.004 n H_2SO_4 = 56.032 γ Stickstoff.

Es wird nun noch dringend angeraten besonders beim Arbeiten mit einigen Mikrogrammen NH_3, das bei den verschiedenen Operationen zum Spülen und Verdünnen benötigte destillierte Wasser tüchtig auszukochen. Man kann vorteilhaft auch ein zweimal destilliertes Wasser benützen, wobei die zweite Destillation aus einem mit 1–2 Tropfen Lauge, versetzten und im vorhinein ausgekochten destillierten Wasser erfolgte. (Kohlensäure bzw. NH_3!). Vom Benutzen einer Spritzflasche (besonders während des Rauchens) wird abgeraten.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine neue Arbeitsweise der bekannten Stickstoffbestimmung nach Kjehldahl vorgeschlagen, welche ermöglicht, schon einige Mikrogramme Stickstoff quantitativ zu erfassen. Bei dieser Methode erübrigt sich die Verwendung einer säurehaltigen Vorlage beim Destillieren. In dem karbonatfreien Destillat wird NH_3 direkt mit 0.004 bzw. 0.002 n Säure titriert. Dabei wird alizarinsulfonsaures Natrium (bis zu 100 γ Stickstoff) und Methylrot (über 100 γ Stickstoff) als Indikator verwendet. Mit dieser Methode konnte der Stickstoffgehalt von Proteinen, Chinin, Papaverin, Pyramidon, Taurin, usw. mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden.

SUMMARY

The proposed method gives a new way for the determination of nitrogen according to Kjeldahl and permits working on a microgram scale. The use of a receiver containing a known amount of strong acid or boric acid can be omitted. As indicators are recommended: sodium salt of alizarin sulphonic acid (till 100 γ nitrogen) and methyl red (over 100 γ nitrogen). The titrations were carried out with 0.004 n and 0.002 n sulphuric acid respectively. The results obtained with proteins, quinine, papaverine, pyramidon, taurine etc. are satisfactory.

RÉSUMÉ

Les auteurs proposent une nouvelle méthode de détermination de l'azote, d'après Kjeldahl, permettant le dosage de quelques microgrammes d'azote. Il n'est plus nécessaire de recueillir le distillat dans une quantité connue d'acide. Les indicateurs utilisés sont l'alizarinesulfonate de sodium (jusqu'à 100 γ d'azote) et le rouge de méthyle (au-dessus de 100 γ d'azote).

Cette méthode permet le dosage précis de l'azote dans les protéines, la quinine, la papāvérine, le pyramidon, la taurine, etc.

LITERATUR

[1] E. Schulek und G. Vastagh, *Z. anal. Chem.*, 92 (1933) 352.
[2] L. W. Winkler, *Z. angew. Chem.*, 27. I (1914) 631.
[3] L. Jendrassik, *Persönliche Mitteilung.*
[4] L. W. Winkler, *Z. Untersuch. Nahr. u. Genussm.*, 49 (1925) 163.
[5] E. Schulek und F. Szeghö, *Z. anal. Chem.*, 123 (1941) 261.

Eingegangen den 2. Juni 1949

ULTRA-MICRO-METHODS FOR THE DETERMINATION OF NON-PROTEIN-NITROGEN AND UREA

by

F. RAPPAPORT AND F. EICHHORN
From the Beilinson-Hospital, Petach-Tikvah (Israel)

The usual quantities needed for micro-estimation (0.1–0.2 ml blood, plasma or serum) are sometimes even too large for series-determinations in infants or small laboratory animals. The following methods give the possibility of examining non-protein nitrogen and urea in 10–20 μl of blood (0.01–0.02 ml).

A. NON-PROTEIN NITROGEN

An ultra micro-method for the determination of non-protein nitrogen in 20 ml of blood or serum, using digestion without distillation was described in 1935[1]. Later on non-protein nitrogen could be determined omitting both digestion and distillation, using 0.1–0.2 ml of blood[2]. Based on this method the following ultra-micro-method was developed.

PRINCIPLE OF THE METHOD

An alkaline hypobromite-boric acid solution is added to a protein-free filtrate and the excess of bromine is titrated iodometrically.

REAGENTS

1. *Deproteinizing solution* (*Modified Abrahamson's Reagent*[3])

In a 1000 ml volumetric flask 44.8 ml of a 10% sodium tungstate solution, 2 g of sodium citrate and 6.4 g of sodium sulphate are dissolved in about 800 ml of distilled water, 44.8 ml of N sulphuric acid and 2 g of cadmium sulphate are added, and the flask is filled with distilled water.

Cadmium sulphate is added to the deproteinizing solution in order to precipitate compounds which would evolve hydrogen sulphide and which would therefore use up relatively large amounts of bromine. However cadmium sulphate precipitates all sulphur compounds.

2. *Preparation of deaminating reagent*

a) Boric acid solution. 84.5 g boric acid and 15.6 g sodium hydroxide are dissolved in about 500 ml of distilled water, boiled for 30 minutes to expel ammonia, and after cooling made up to 1000 ml.

b) Sodium fluoride solution, saturated, about 5%.

c) Sodium hydroxide, 27%.

d) Boric acid fluoride mixture. 250 ml of solution (a), 150 ml of solution (b) and 50 ml of solution (c) are mixed together, *i.e.*, 5 parts of (a), 3 parts of (b) and 1 part of (c). This mixture keeps well.

e) Bromine solution. 20 g of potassium bromide are dissolved in about 50 ml of distilled water, 8 g of pure bromine (2.5 ml) are added, mixed till the bromine dissolves and made up with water to 1000 ml.

f) Deaminating reagent. To about 45 ml of boric acid fluoride mixture (d) about 1 ml of bromine solution (e) is added directly before use. 5 ml of this hypobromite solution should require approximately 10 ml of N/1000 thiosulphate solution.

Boric acid has been added to the deaminating solution to prevent any interaction between the bromine and the glucose present in protein-free filtrates, since even large amounts of glucose are bound by boric acid.

3. *Titration reagents*

a) Sodium thiosulphate, N/1000. This is prepared each time before use by diluting a N/200 solution 5 times.

b) Potassium iodide crystals.

c) Starch solution 0.25%.

d) Hydrochloric acid 18%.

PROCEDURE

Short test tubes are filled with 4 ml of deproteinizing solution (1) each. (This solution can be kept in storage in stoppered test tubes). With a capillary pipet 0.02 or 0.01 ml of serum, plasma or whole blood is transferred into the solution and the pipet is rinsed repeatedly by sucking up and blowing out of the fluid. After a few minutes the tubes are centrifuged. Kjeldahl flasks or any other long-necked flasks have been filled with 5 ml of deaminating reagent (2 f). Each flask receives 3 ml of clear supernatant and 2 flasks serving as blanks receive 3 ml of deproteinizing solution (1). The flasks are closed with clean dust-free corks and should be only opened immediately before titration. After 2 minutes a few crystals of potassium iodide and 2–3 ml of hydrochloric acid (3 d) are added to one sample at a time and titrated with N/1000 thiosulphate until yellow, finally a few drops of starch solution are added and titration continued until disappearance of the blue colour.

References p. 678.

CALCULATION

Amount of thiosulphate required for the blank (B) minus thiosulphate required for the sample (S) multiplied by 0.00467 (atomic weight of nitrogen 0.014:3), divided by 0.01492 (0.01492 = amount of analysed material) and multiplied by 100 results in the nitrogen content of the sample expressed in mg per cent, provided N/1000 thiosulphate has been used.

$$\frac{4.02}{3} = \frac{0.02}{x}; \quad x = 0.01492$$

$$\frac{0.00467 \cdot 100}{0.01492} = 31.3$$

$$(B - S) \cdot 31.3 = \text{mg per cent nitrogen}$$

EXAMPLE

$$\begin{array}{lr} & B = 8.37 \text{ ml} \\ & \underline{S = 7.10 \text{ ml}} \\ \text{Difference} & = 1.27 \end{array} \qquad 1.27 \cdot 31.3 = 39.75 \text{ mg\% nitrogen}$$

B. UREA

PRINCIPLE OF THE METHOD

Urea is converted into ammonia by urease and the ammonia is determined colorimetrically with Nessler's reagent.

REAGENTS

1. *Buffer solution*

31.5 g of sodium acetate, 2 g of sodium oxalate, 1 g of saponin (pure, Merck) and 2.1 ml of glacial acetic acid are dissolved in 1 litre of distilled water.

2. *Standard solution*

a) Stock solution: 13.2 g of ammonium sulphate are dissolved in distilled water in a 1000 ml volumetric flask and made up to the mark with distilled water. This solution corresponds to a 600 mg% urea solution.

b) Working standard: 10 ml of stock solution are introduced into a 100 ml volumetric flask, 50 ml of pure glycerol are added and made up to the mark with distilled water. This solution will keep indefinitely when stored on ice.

3. *Deproteinizing solution*

Into a 100 ml volumetric flask are placed 10.5 ml of 10% sodium tungstate solution and about 50 ml of distilled water, followed by 23 ml of N sulphuric acid and made up to the mark with distilled water. To stabilize this sodium tungstate sulphuric acid solution 0.4 g of secondary sodium phosphate (Na_2HPO_4) is dissolved in the mixture.

4. *Urease suspension*

30 g of Jack bean meal are mixed with 50 ml of N/1000 sulphuric acid and gently shaken for thirty minutes. Then 150 ml of glycerol are added, well shaken and left standing over night. After that time the solution is filtered through linen or several layers of gauze. It should be stored under refrigeration and will keep indefinitely.

5. *Nessler's reagent*[4]

16.2 g of mercuric oxide (HgO) and 51 g of potassium iodide crystals are mixed together in a 1000 ml volumetric flask without adding any fluid, until the red HgO adheres closely to the potassium iodide crystals. Now 150 ml of distilled water are added and shaken well. The substances dissolve readily in the cold. Finally 160 ml of carbonate-free 50% sodium hydroxide solution are added and the flask is filled with distilled water.

PROCEDURE

Two-tenth (0.2) of a milliliter of urease-suspension (4) is added to 6 ml of buffer solution (1) and 0.48 ml of this mixture is transferred to a round-bottom centrifuge tube. From the fingertip or the earlobe 0.02 ml of whole blood (or 0.01 ml, if a high value is expected) is drawn with a Sahli pipet and transferred into the buffer-urease mixture. The pipet is repeatedly rinsed by sucking up and blowing out of the fluid. 4.8 ml of buffer urease mixture and 0.2 ml of standard solution (2 b) are placed into an identical centrifuge tube. Both tubes are placed into a water-bath of 45° C for twenty minutes. To the tube containing the sample is now added 0.5 ml of deproteinizing solution (3) and to the tube containing the standard are added 5 ml of the deproteinizing solution. The tubes are centrifuged for 5 minutes at 2000 rpm, 0.7 ml of the supernatant from the sample is transferred into a test tube and the supernatant of the standard is poured into a tube marked at 7 ml till the mark. Now the sample tube receives 0.1 ml and the standard tube 1 ml of NESSLER's reagent (5), and the colours are compared in the Hellige colorimeter, the standard being placed into the wedge and the sample into the cup of the colorimeter.

CALCULATION

$$\frac{100 - y}{100} \cdot 60 = \text{mg per cent urea.} \quad y = \text{colorimeter reading.}$$

Example

$$y = 25; \quad \frac{100 - 25}{100} \cdot 60 = 45 \text{ mg per cent urea.}$$

References p. 678.

SUMMARY

In this paper two micro-methods are described allowing to determine non-protein-nitrogen and urea in quantities of 0.01–0.02 ml with the simplest laboratory equipment.

RÉSUMÉ

Les auteurs proposent deux microméthodes de dosage de l'azote non protéïnique et de l'urée, pour des quantités de 0.01 à 0.02 ml, avec l'appareillage le plus simple.

ZUSAMMENFASSUNG

Zwei Mikromethoden zur Bestimmung von Stickstoff (mit Ausnahme von Eiweisstickstoff) und von Harnstoff in Mengen von 0.01–0.02 ml mit der einfachsten Apparatur werden beschrieben.

REFERENCES

[1] F. Rappaport and R. Pistiner, *Mikrochemie*, XVIII (1935) 43.
[2] F. Rappaport and F. Eichhorn, *J. Lab. Clin. Med.*, 32 (1947) 1034.
F. Rappaport and F. Eichhorn, *Lancet* (Aug. 2, 1947).
[3] F. J. Welcher, *Chemical Solutions*, London 1942.
[4] L. F. Wiels, *J. Lab. Clin. Med.*, 12 (1941).

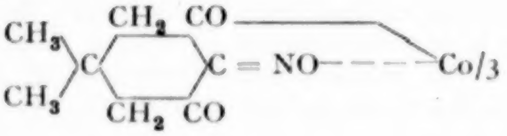
Received May 9th, 1949

COLORIMETRIC DETERMINATION OF COBALT WITH ISONITROSODIMETHYLDIHYDRORESORCINOL

by

SUDHIR CHANDRA SHOME*
Indian Institute of Science, Bangalore (India)

Several aromatic keto-oximes have been used for the colorimetric determination of cobalt[1–5]. GUHA-SIRCAR AND BHATTACHARYYA[6] employed isonitrosodimethyldihydroresorcinol(isonitrosodimedone) for the gravimetric determination of cobalt. The authors found that isonitrosodimedone produced a directly weighable cobaltic complex of the formula,



and no previous oxidation of the cobaltous ion was necessary. The aqueous solution of the organic reagent produced an orange red precipitate with cobalt and colorations only with iron, nickel, and copper ions. The use of isonitrosodimedone for the colorimetric determination of iron has been described by the author[7]. The object of the present investigation was to determine the value of isonitrosodimedone as a colorimetric reagent for cobalt. A preliminary report of this study appeared in 1946[8].

APPARATUS AND SOLUTIONS

Transmittancy measurements at various wavelengths were made visually with a polarizing spectrophotometer (Gaertner) using a solution thickness of 1 cm. Colorimetric comparisons were made with a Duboscq colorimeter. Sensitivity tests were performed in 50 ml Nessler tubes. p_H values up to 10 were determined with the glass electrode. Higher values were determined from a knowledge of the concentrations of alkali used.

Isonitrosodimedone solution. An aqueous solution (0.1%) of isonitrosodimedone was used for the colour reaction.

---

* Present address: Corrosion Section, Department of Metallurgy, Cambridge University, England.

References p. 685.

Cobalt solution. A standard cobalt solution was prepared by dissolving cobalt nitrate crystals in distilled water. The cobalt content was determined by precipitating as oxide and weighing as metal after reducing the oxide in an atmosphere of hydrogen. A portion of the stock cobalt solution was diluted so as to contain 0.05 mg of cobalt per ml of solution.

Diverse ion solutions. Standard solutions were prepared from the alkali metal salts of the anions and from the sulphate salts of the cations. Each solution contained 2.5 mg of the ion in question per ml. The solutions were diluted and used whenever it was necessary.

A solution of ammonium acetate (1%) was used for the adjustment of p_H. Dilute sulphuric acid and ammonium or sodium hydroxide solutions were used for low and high p_H systems respectively.

All the chemicals used were of analytical reagent quality.

Spectrophotometric study of cobalt-isonitrosodimedone complex solutions. In preparing the colorimetric solutions used in this study the following procedure was adopted:

A known amount of cobalt solution (0.5–10 ml) was taken in a 50-ml volumetric flask and 25 ml of ethyl alcohol added. To this was added an excess of isonitrosodimedone solution (10 ml) and the p_H of the resulting solution was adjusted with the ammonium acetate solution or with acid or alkali. The solution was diluted to volume with distilled water and after 10 minutes the transmittancy of the solution was determined at 510 mμ. The same quantity of organic reagent solution at the same p_H was used in the blank.

Effect of p_H. The change in transmittancy of the colour system (having 4 p.p.m. of Co) with the p_H of the solution is shown in Fig. 1. The orange red colour formed by isonitrosodimedone with cobalt ion was fully developed within five minutes after preparing the coloured solutions, between the p_H values 3 and 13. The development of the colour required longer periods when its p_H was below 3.0. Fig. 2 indicates that at p_H 2.45 the intensity of the colour of cobalt-isonitrosodimedone complex gradually increased with time and full development of the colour took place only after 50 minutes. Variation in p_H between 3.0 and 13.0 did not affect the colour reaction between cobalt and isonitrosodimedone.

Effect of isonitrosodimedone concentration. For solutions with a final volume of 50 ml, 10 ml of 0.1% isonitrosodimedone solution was sufficient for the development of full colour when cobalt concentrations up to 10 p.p.m. were used in the p_H range 3.0–13.0. The intensity of the colour formed did not increase by adding more reagent.

Effect of cobalt concentration. Spectral transmittancy curves of cobalt-isonitrosodimedone complex are shown in Fig. 3. Transmittancy measurements were made at different wave lengths (480–620 mμ) for each concentration of cobalt solution at a p_H of 4. For a cell thickness of 1 cm, determinations could be made conveniently in the range of 0.5 to 10 p.p.m. of cobalt. Transmittancy was found to be minimum at 480 mμ. For a solution containing 10 p.p.m. of cobalt, the trans-

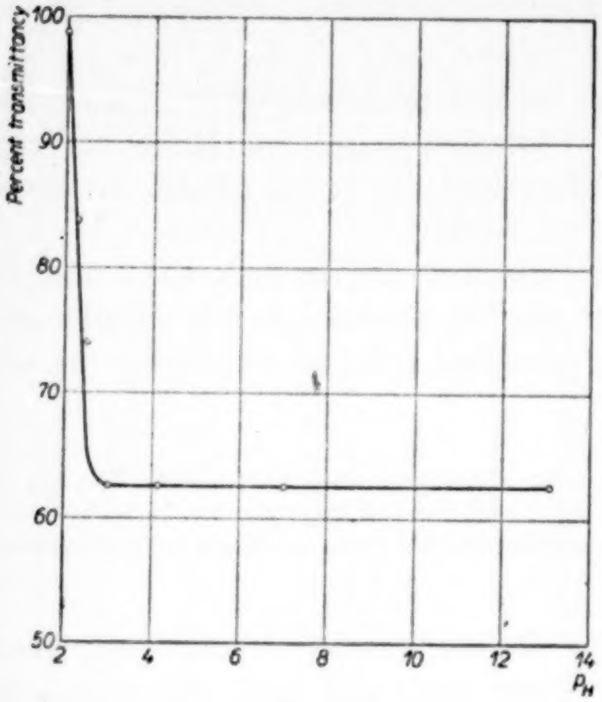


Fig. 1.

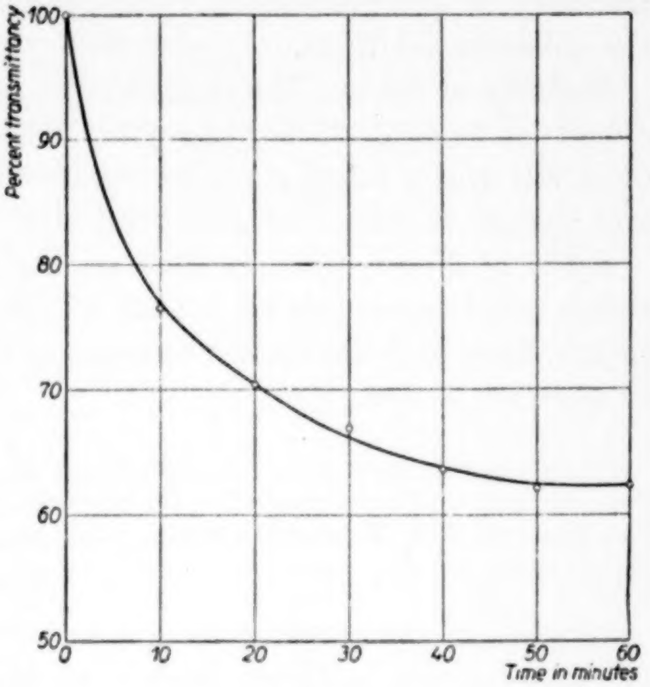


Fig. 2.

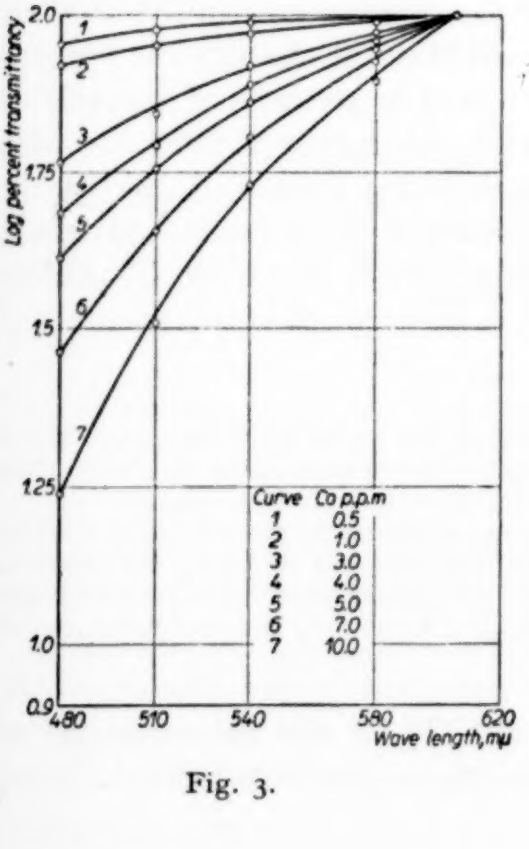


Fig. 3.

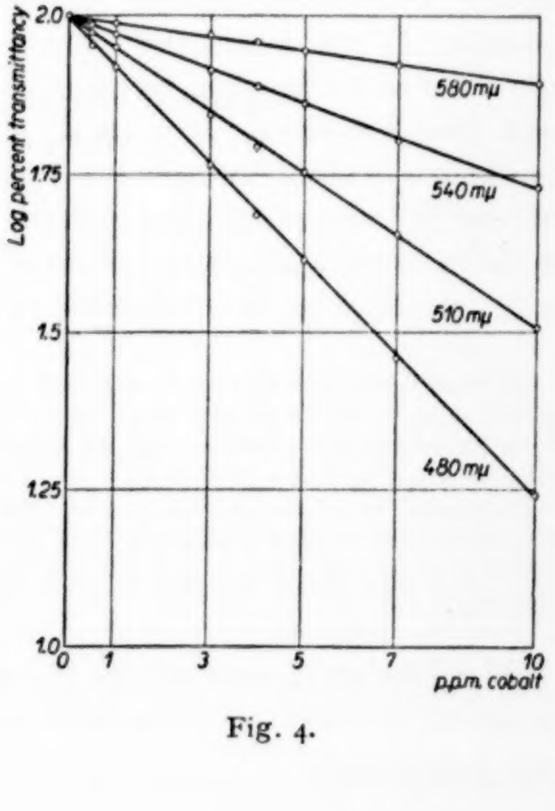


Fig. 4.

mittancy at 480 mμ was 17.3%. Fig. 4 indicates the validity of BEER's Law for the coloured solutions.

Stability of colour. The orange red colour formed by isonitrosodimedone with cobalt ion in 50% alcohol was quite stable. A solution (50 ml) containing 0.25 mg of cobalt and 5 ml of 0.1% isonitrosodimedone solution at p_H 3.8 did not show any change in transmittancy even after three weeks.

Effect of diverse ions. In determining the effect of diverse ions, the standard cobalt solution containing 0.2 mg of cobalt was introduced into the 50 ml volumetric flask and the known amount of the standard solution containing the ion in question added.

To this were added 25 ml of alcohol and an excess of reagent solution (10 ml). The p_H of the solution was then adjusted to lie between 3 and 5 and the solution was made to volume. The contents were thoroughly mixed and after 15 minutes the transmittancy was measured at 510 mμ.

In general, the effect of 500 p.p.m. of the diverse ion was determined; when interference was noticed, smaller amounts were employed until the change in transmittancy was within 2% of the theory. Isonitrosodimedone gave colour reactions only with iron, copper, cobalt and nickel and with no other ions. Chromium ion interfered when present in appreciable amounts, due to its own colour.

Cobalt was estimated in presence of vanadate ion but in this case the procedure was slightly different. Cobalt could not be estimated in presence of vanadate ion in acidic solutions, because the vanadate ion in acidic solution gave a yellow colour to the solution due to the formation of vanadium pentoxide. In estimating cobalt in the presence of vanadate ion, the p_H of the solution was raised to 7 by adding ammonium acetate solution before the addition of the organic reagent solution. It was found that cobalt could be estimated in presence of appreciable amounts of oxalate ion whereas in the colorimetric estimation of ferric ion with isonitrosodimedone, very small amounts of oxalate ion interfered due to the formation of stable complex salt with ferric ion. Hence in the estimation of cobalt, attempts were made to eliminate the interference due to ferric ion by adding sodium oxalate solution. Cobalt was estimated in presence of small amounts of iron by adopting the following procedure:

A known amount of cobalt solution containing 0.2 mg of the metal was introduced into a 50-ml volumetric flask and the required quantity of iron solution containing not more than 2.25 mg of ferric ion was added. To this were added 10 ml of sodium oxalate solution (0.80%) and followed by the addition of 5 ml of isonitrosodimedone solution. To the resulting solution were added 20 ml of alcohol and the p_H of the solution was adjusted to 4.5 by the addition of ammonium acetate solution. The solution was made to volume with distilled water and after half an hour (when the full colour was developed) the transmittancy was measured at 510 mμ.

The concentrations of the diverse ions permissible for the determination of 4 p.p.m. of cobalt with an error not more than 2% are given in Table I.

TABLE I

EFFECT OF DIVERSE IONS

Ion	pH of solution = 3.0 to 5.0	
	Added as	Amount permissible p.p.m.
Ni^{+2}	$NiSO_4$	30
Cu^{+2}	$CuSO_4$	0
Cr^{+3}	$Cr(NO_3)_3$	100
Al^{+3}	$Al_2(SO_4)_3$	500
Fe^{+3}	$Fe_2(NH_4)_2(SO_4)_4$	45
Mn^{+2}	$MnSO_4$	500
Zn^{+2}	$ZnSO_4$	500
CN^-	KCN	0
$C_4H_4O_6^{-2}$	$NaKC_4H_4O_6$	500
$C_6H_5O_7^{-3}$	$Na_3C_6H_5O_7$	500
$C_2O_4^{-2}$	$Na_2C_2O_4$	500
HPO_4^{-2}	Na_2HPO_4	500
MoO_4^{-2}	Na_2MoO_4	500
VO_3^-	$NaVO_3$	500
WO_4^{-2}	Na_2WO_4	500

DETERMINATION OF COBALT WITH THE AID OF A DUBOSCQ COLORIMETER

Cobalt was estimated with the help of a Duboscq colorimeter using isonitrosodimedone. The concentrations of cobalt in the sample and standard did not differ by more than 25%. It should be pointed out that the concentration of cobalt must not exceed 2.4 mg, since the complex was precipitated from 50% alcohol at higher concentrations. The results are given in Table II.

TABLE II

DETERMINATION OF COBALT WITH ISONITROSODIMEDONE

pH of solution = 3.0 to 5.0 Volume of solution = 50 ml

Cobalt taken mg	Isonitrosodimedone Added, g	Cobalt Found mg	Error mg
0.1016	0.01	0.1028	+ 0.0012
0.1680	0.01	0.1665	— 0.0015
0.2400	0.01	0.2360	— 0.0040
0.5760	0.01	0.5660	— 0.0100
0.9600	0.02	0.9540	— 0.0060
2.4000	0.04	2.4300	+ 0.0300

Sensitivity of the colour reaction. Sensitivity measurements were made in two 50 ml Nessler tubes; the same quantity of organic reagent solution was used in the blank. It was found that the smallest amount of cobalt detectible with isonitrosodimedone was 1 part in 20000000 parts of solution.

References p. 685.

DISCUSSION

Isonitrosodimedone is an excellent reagent for the colorimetric determination of iron. The reagent is also very useful for the colorimetric estimation of cobalt. The advantage of using isonitrosodimedone is that the colour reaction is not interfered with by most of the common ions. Added to this the method is very simple and requires no elaborate control of p_H. The colour standards prepared in the present case are sufficiently stable. Isonitrosodimedone can be recommended for the colorimetric determination of cobalt.

Acknowledgement

The author wishes to express his sincere thanks to Sir J. C. Ghosh, Director, *Indian Institute of Science*, for his interest in the work and to Dr S. C. Bhattacharyya for his suggestions and encouragement.

SUMMARY

A spectrophotometric study shows that the orange-red colour of the cobalt-isonitrosodimedone complex in 50% alcohol may be used for the colorimetric determination of cobalt. Very few ions interfere with the colour reaction. Traces of copper must be avoided. With this new organic reagent 4 p.p.m. of cobalt has been estimated in presence of 30 p.p.m. of nickel, 45 p.p.m. of iron, and 500 p.p.m. of aluminium, manganese, zinc, vanadate, molybdate, phosphate, tartrate, oxalate, etc. Sensitivity measurements indicate that cobalt can be detected to the extent of 1 part in 20000000 parts of solution.

RÉSUMÉ

Une étude spectrophotométrique révèle que la couleur rouge orangeâtre du complexe cobaltique de l'isonitrosodimédone dissous dans l'alcool à 50% peut être employée dans la détermination colorimétrique du cobalt. Très peu d'ions gênent la coloration. Des traces de cuivre doivent être éliminées. Au moyen de ce nouveau réactif organique on peut évaluer 4 γ de cobalt par ml en présence de 30 γ de nickel, 45 γ de fer et 500 γ d'aluminium, manganèse, zinc, vanadate, molybdate, phosphate, tartrate, oxalate, etc. Des mesures de sensibilité indiquent que le cobalt peut être détecté jusqu'à une dilution de 1/20000000 (0.05 γ/ml).

ZUSAMMENFASSUNG

Eine spektrophotometrische Untersuchung zeigt, dass die orange-rote Farbe des Kobalt-Isonitrosodimedon-Komplexes in 50%igem Alkohol für die kolorimetrische Bestimmung von Kobalt angewendet werden kann. Sehr wenige Ionen stören diese Farbreaktion. Spuren von Kupfer müssen vermieden werden. Mit diesem neuen organischen Reagens wurden 4 γ Kobalt pro ml in Gegenwart von 30 γ Nickel, 45 γ Eisen und 500 γ Aluminium, Mangan, Zink, Vanadat, Molybdat, Phosphat, Tartrat, Oxalat usw. nachgewiesen. Empfindlichkeitsmessungen weisen darauf hin, dass Kobalt bis zu einer Verdünnung von 1:20000000 (0.05 γ/ml) nachgewiesen werden kann.

References p. 685.

REFERENCES

[1] J. H. Yoe and C. J. Barton, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 12 (1940) 405.
[2] G. Cronheim, *Ibid.*, 14 (1942) 445.
[3] L. G. Overholser and J. H. Yoe, *Ibid.*, 15 (1943) 310.
[4] F. W. Haywood and A. A. R. Wood, *J. Soc. Chem. Ind.*, 62 (1943) 27.
[5] R. S. Young, E. T. Pinkney, and R. Dick, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946) 474.
[6] S. S. Guha-Sircar and S. C. Bhattacharyya, *J. Ind. Chem. Soc.*, 18 (1941) 155.
[7] S. C. Shome, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 1205.
[8] S. C. Shome, *Current Sci.*, 15 (1946) 107.

Received January 14th, 1949

THE USE OF MULTI-JET ELECTRODES IN POLAROGRAPHIC ANALYSIS*

by

S. T. PAYNE**

Communication from British Non-Ferrous Metals Research Association, London (England)

INTRODUCTION

BASIS OF POLAROGRAPHIC ANALYSIS

When a solution containing reducible ions is subjected to a steadily increasing potential by electrodes of suitable design, little current flows until the reduction potential of the ion in question is reached. At this stage the current increases rapidly until the rate of diffusion of the ions from the solution to the cathode balances the rate at which they are deposited on the cathode and no further increase in current will occur until the reduction potential of another ion is reached. Hence the current/voltage relationship will take the form of a series of waves, the potential at the mid-point of each being characteristic of the particular ion. The height of such a wave is a direct measure of concentration, all other conditions being constant, because the rate of diffusion to the cathode is a function of concentration.

In the apparatus used for polarographic analysis the anode is usually a stationary unpolarized mercury pool, whilst the cathode consists of a capillary through which mercury is dropping at a constant rate. The maximum current due to the ion reduction depends upon the size of the mercury drop, and varies as the drop grows, reaching a maximum, then diminishing again as the drop falls and a new one starts. These fluctuations may be suppressed to some extent by the use of a long period galvanometer and by certain other means but the significant current value is the *average* of these variations and is known as the diffusion current.

The value of the diffusion current is given by the ILKOVIC equation:

$$i_d = 605\ n\ D^{1/2} C m^{2/3} t^{1/6}$$

where i_d is the average current in micro-amperes, n the number of faradays of electricity required per mole of the electrode reaction, D the diffusion coefficient

---

[*] B.N.F.M.R.A. *Technical Memorandum* TM61.

[**] RESEARCH ASSISTANT, *British Non-Ferrous Metals Research Association.*

References p. 692.

of the reducible substance in cm^2.sec^{-1}, C its concentration in millimoles/litre, m the rate of flow of mercury from the dropping electrode expressed as mg.sec^{-1}, and t the drop time in seconds.

If therefore a number of jets are allowed to drop into the same solution and are connected electrically in parallel, the total current measured will be a function of the number of jets used, due account being taken for differences in m and t for the individual jets. As this relationship holds only where the cathode is small compared with the anode, there is little advantage in practice in increasing the number of jets beyond about six.

ADVANTAGES

It has been claimed[1] that the multi-jet technique results in greater sensitivity and smoother curves, the latter being produced by coalescing of the oscillations in current from the individual jets. Bricker and Furman[2] however have reported that little success was obtained and that the curves had irregular plateaux due to the spasmodic synchronising of the mercury drops.

Experiments were therefore conducted to determine whether practical application was feasible and to establish the optimum conditions for successful operation.

EXPERIMENTAL WORK

DESIGN OF THE ELECTRODES AND CELL

Six jets are connected to a common mercury reservoir by means of a glass manifold and polyvinyl chloride tubing. The manifold is placed about half-way between the reservoir and jets to allow individual jets to be manipulated easily should the need arise (Fig. 1).

The jets are mounted in a suitable drilled rubber stopper and, by cutting them back in the normal manner, are arranged so that the drops fall out of phase and reduce synchronization to a minimum.

It has been found that satisfactory times for six jets are approximately 2.0, 2.2, 2.4, 2.6, 2.8 and 3.0 seconds/drop in N KCl but

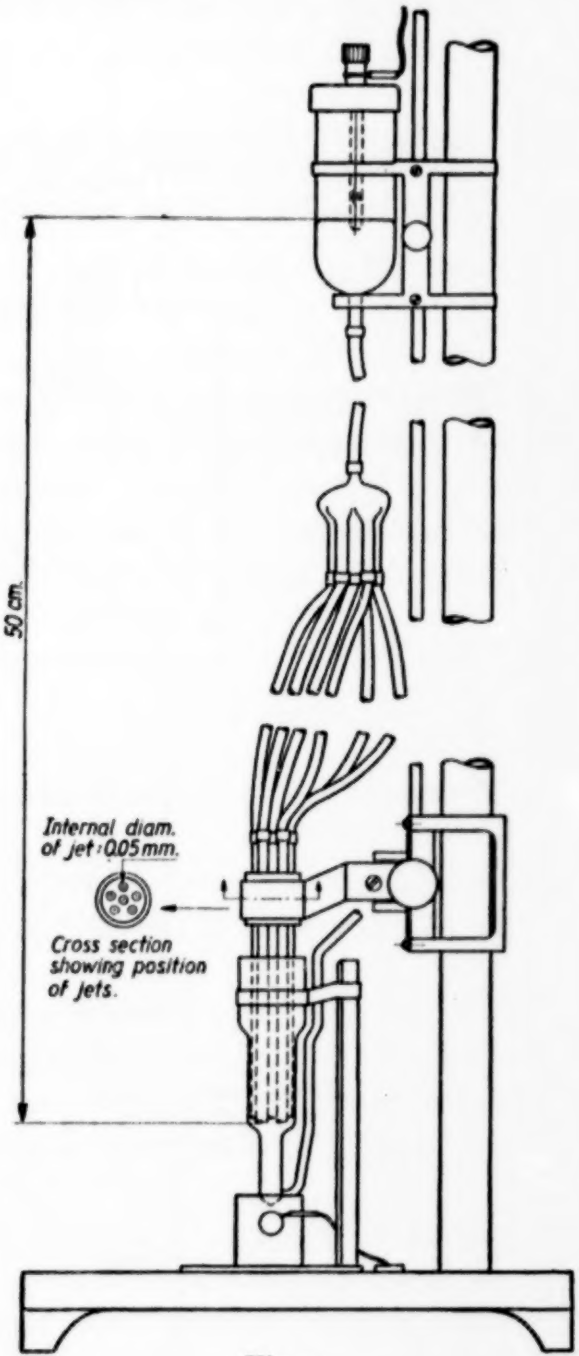

50 cm
Internal diam. of jet: 0.05 mm.
Cross section showing position of jets.

Fig. 1

complete elimination of synchronization is impossible. In practice, however, little trouble is experienced in this direction provided the complete range of drop-times is kept within about one second with the actual drop-times as little as possible over (but not under) two seconds. Care should be taken to check the jets frequently for blockage, as this will introduce a serious error in quantitative work which may otherwise pass unnoticed.

The electrolysis cell (Fig. 1) is of the conventional pattern but of sufficiently large diameter to accommodate the six jets. The cell may be tapered at the lower end so that only the normal amount of mercury need be used.

THE POLAROGRAPH

The instrument used for the experiments described in this paper was a commercial polarograph but a slight modification to the circuit was made in order to

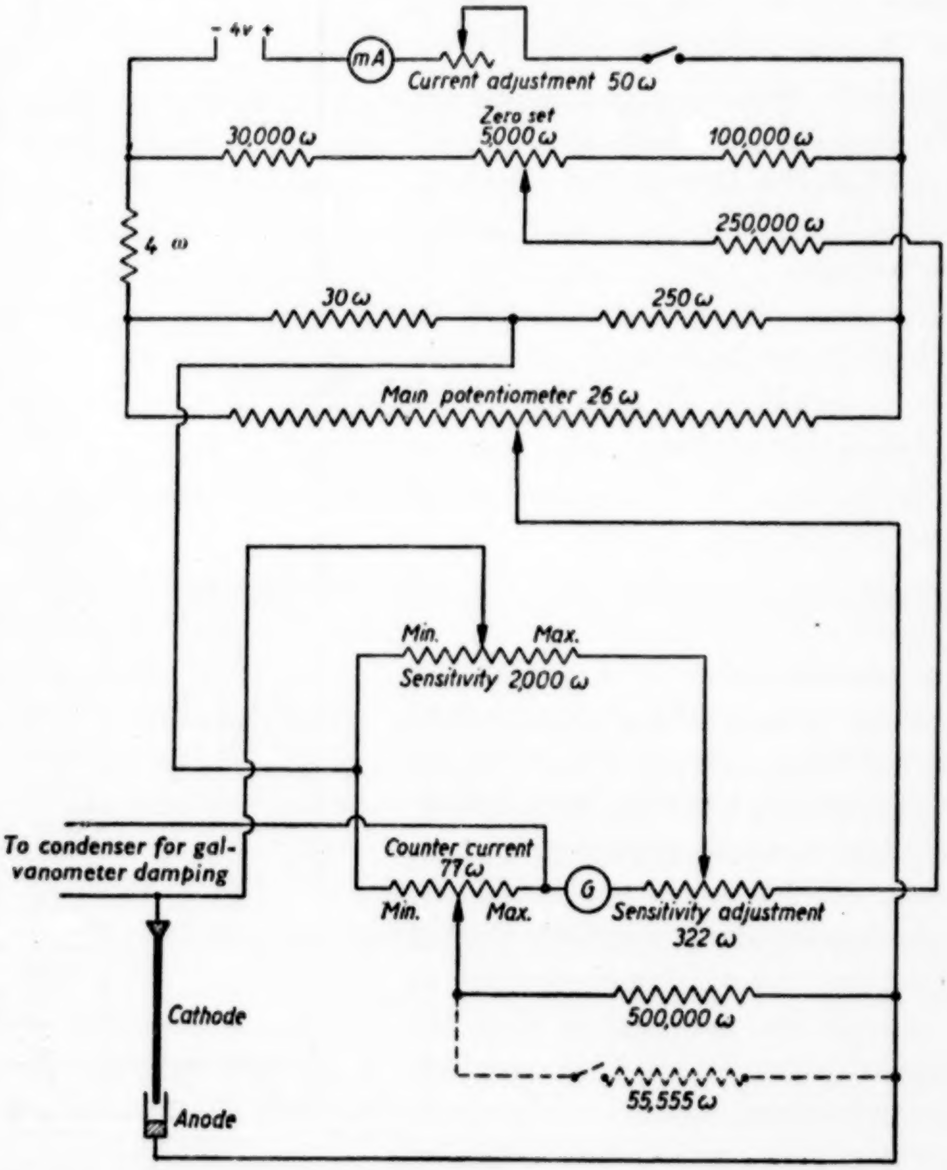

- 4v +
mA
Current adjustment 50 ω
Zero set
5000 ω
30,000 ω
100,000 ω
250,000 ω
4 ω
30 ω
250 ω
Main potentiometer 26 ω
Min.
Max.
Sensitivity 2,000 ω
To condenser for galvanometer damping
Counter current
77 ω
Min.
Max.
G
Sensitivity adjustment
322 ω
Cathode
500,000 ω
55,555 ω
Anode

Fig. 2. Circuit of polarograph showing additional shunt and switch (dotted portion)

References p. 692.

satisfy the conditions required by the use of multi-jets. This is shown in Fig. 2 and the reason for such alteration is discussed below.

COUNTER CURRENT

At higher sensitivity settings of the instrument the gain in sensitivity when using multi-jets is offset, to some extent, by a corresponding increase in the condenser current which causes distortion of the shape of the wave. Figs 3* and 4* illustrate this point. In order to overcome this difficulty the normal procedure would be to introduce a certain amount of counter-current, provision for which is made in the instrument.

Counter-current consists of passing a small reverse current through the galvanometer in proportion to the applied potential, to equalize the condenser current and restore the wave shape practically to normal. This is shown in Fig. 5 which is a polarogram taken under the same conditions as that in Fig. 4, but with suitable counter-current. When using multi-jets however, the amount of counter-current required is much greater and the polarograph employed in this work was incapable of giving sufficient for this purpose, but it was found that by the introduction of an additional resistance in that part of the circuit controlling the counter-current, satisfactory results could be obtained.

For convenience, the counter-current may be increased ten times and to achieve this the new resistance should have a value equal to 1/9 of the original and should be fitted as shown by the dotted portion in Fig. 2.

RESULTS

Experiments have shown that increased sensitivity is obtained by the use of multi-jet technique.

Fig. 6 compares the wave obtained with a single electrode under normal conditions, with that obtained with the same concentration of the substance, using six jets, but with a lower sensitivity setting.

Fig. 3 compares the wave obtained with a single electrode and that obtained with one sixth of the concentration of the substance using six jets, at the same sensitivity setting. These figures show that the gain in sensitivity when using multi-jet technique is approximately proportional to the number of jets, as theory predicts.

It will be seen from these figures that a certain amount of irregularity of the plateaux is obtained but the over-all variations in current are not sufficient to prevent accurate measurement of the wave height. Furthermore, at the high sensitivities which are most often employed with this technique, galvanometer

---

* The sensitivity settings for the instrument are indicated by S ½, etc., in the captions to the figures.

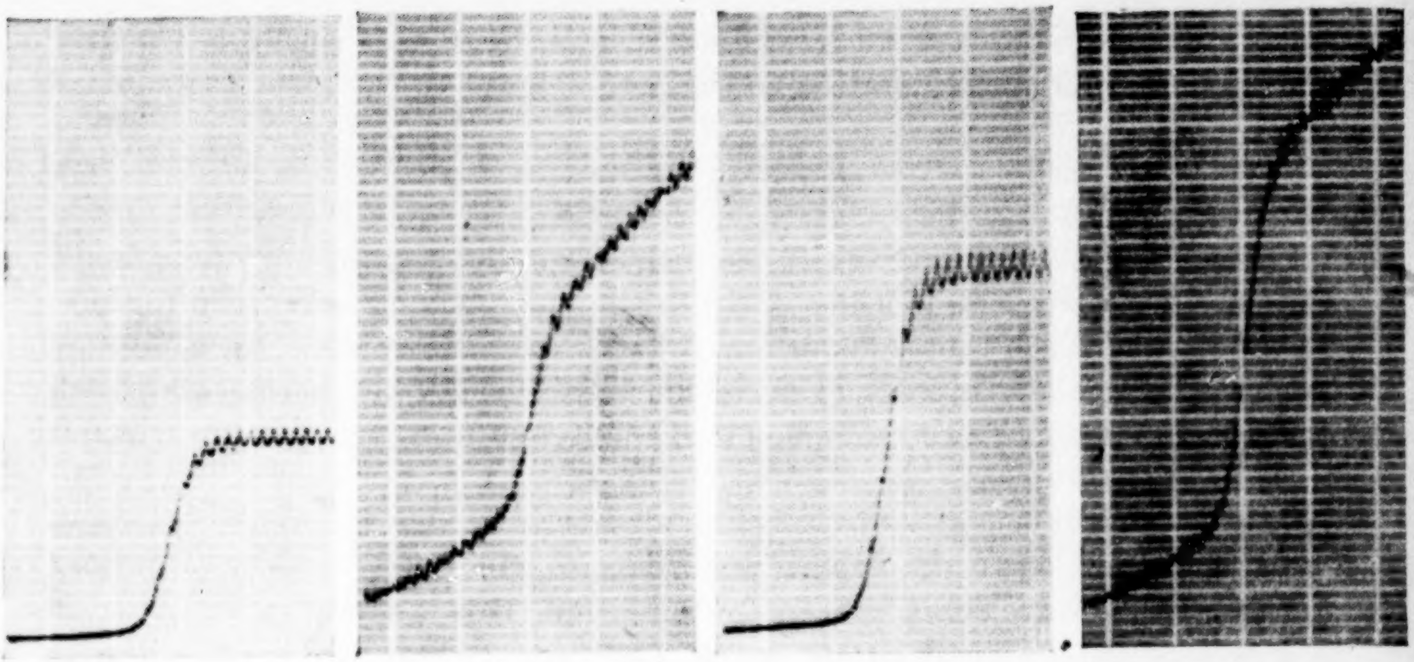


Fig. 3. a) 1.8 mg Cd/100 ml, Single jet, S $^1/_{20}$; b) 0.3 mg Cd/100 ml, Multi-jets, S $^1/_{20}$; c) 3.6 mg Cd/100 ml, Single jet, S $^1/_{20}$; d) 0.6 mg Cd/100 ml, Multi-jets, S $^1/_{20}$; (No galvanometer damping or counter-current)

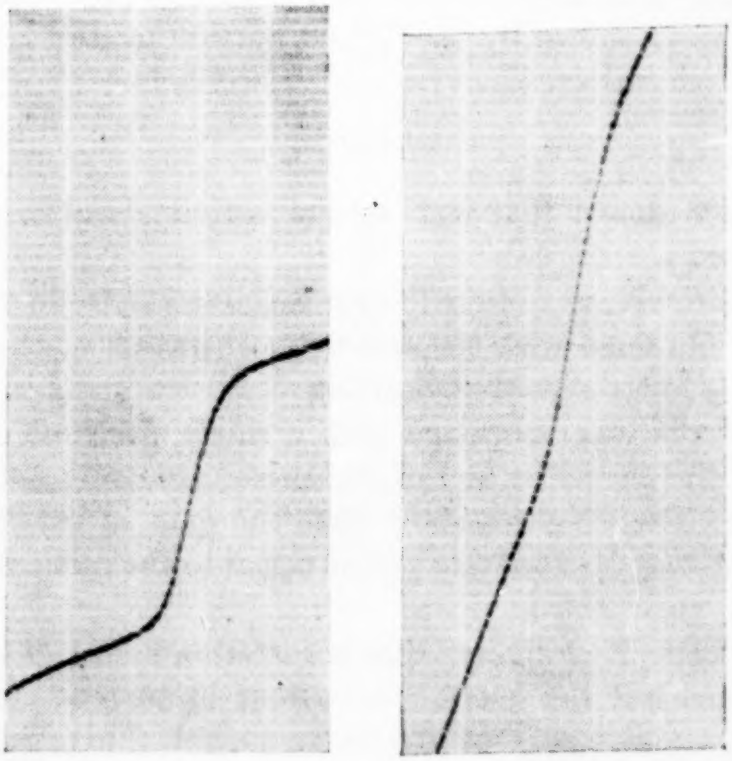


Fig. 4. a) 0.24 mg Cd/100 ml, Single jet, S ½; b) 0.04 mg Cd/100 ml, Multi-jets, S ½ (Maximum galvanometer damping but no counter-current)

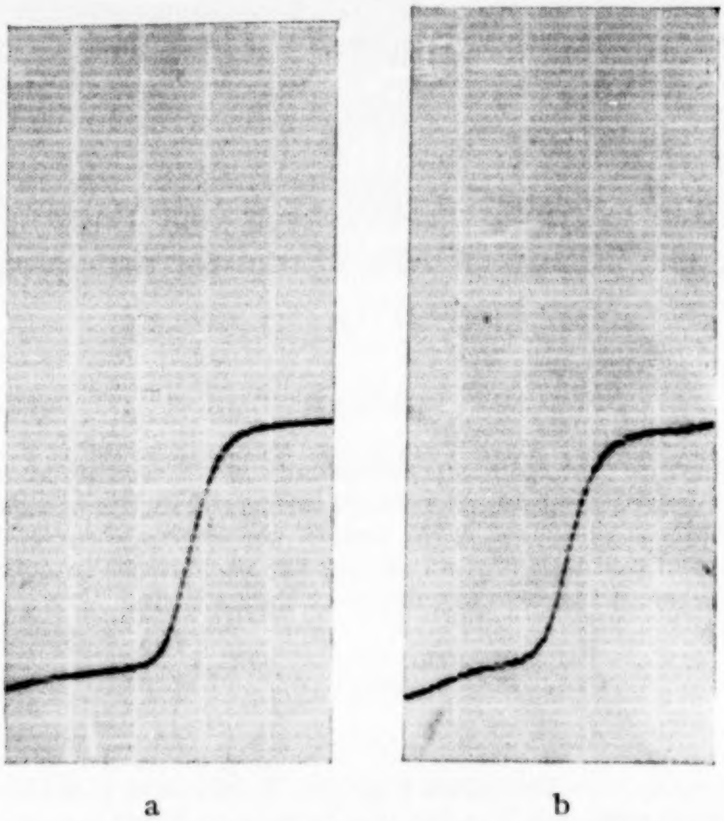


Fig. 5. a) 0.24 mg Cd/100 ml, Single jet, S ½, Counter current 7;
b) 0.04 mg Cd/100 ml, Multi-jets, S ½, Counter current 60;
(Maximum galvanometer damping)

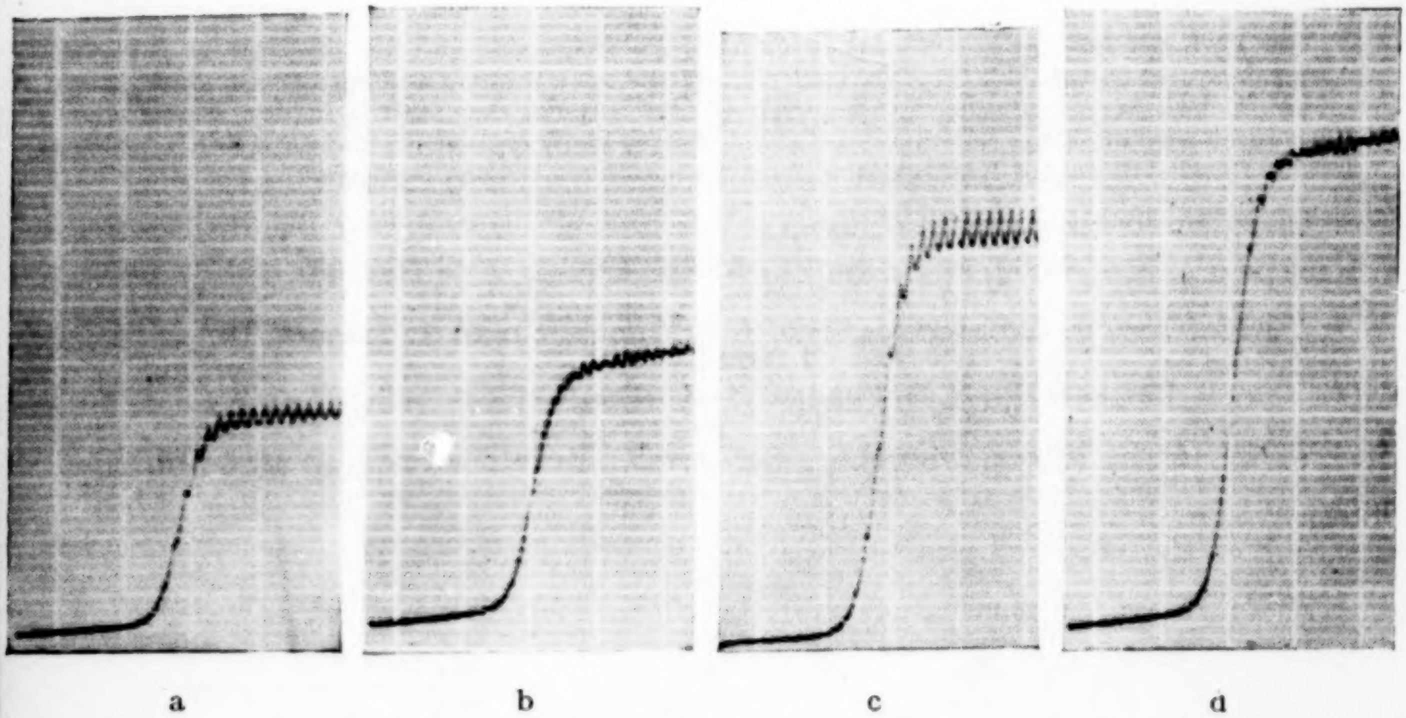


Fig. 6. a) 2 mg Cd/100 ml, Single jet, S $^{1}/_{20}$; b) 2 mg Cd/100 ml, Multi-jets, S $^{1}/_{100}$;
c) 4 mg Cd/100 ml, Single jet, S $^{1}/_{20}$; d) 4 mg Cd/100 ml, Multi-jets, S $^{1}/_{100}$;
(No galvanometer damping counter-current)

damping may be effectively used to suppress the irregularities and produce curves as shown in Figs 4 and 5.

Acknowledgements

The author wishes to thank the DIRECTOR and COUNCIL of the BRITISH NON-FERROUS METALS RESEARCH ASSOCIATION for their permission to publish this paper.

SUMMARY

A brief description of the principles of polarography is followed by an account of the simultaneous use of a number of dropping electrodes immersed in the same solution, under such conditions that the current measured is the sum of the electrode currents. This increases the sensitivity of the normal methods and minimizes the oscillations in current value caused by the formation and release of the mercury drops at the cathode.

RÉSUMÉ

L'auteur expose brièvement les principes de la polarographie et il donne une description de l'emploi simultané de plusieurs électrodes à goutte de mercure, plongées dans la même solution; les conditions sont telles que le courant mesuré correspond à la somme des courants de chaque électrode. Ceci augmente la sensibilité des méthodes normalement employées et diminue les variations du courant causées par la formation des gouttes de mercure à la cathode et par leur chute.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Verfasser beschreibt kurz das Prinzip der Polarographie und die gleichzeitige Anwendung mehrerer Quecksilbertropfelektroden in derselben Lösung. Die Bedingungen werden so gewählt, dass der gemessene Strom gleich ist der Summe der Ströme in den Elektroden. Hierdurch wird die Empfindlichkeit der gewöhnlichen Methoden erhöht und die durch Tropfenbildung und -fall an der Kathode bewirkten Stromschwankungen verringert.

REFERENCES

[1] J. McGILVERY, R. C. HAWKINGS, AND H. G. THODE, *Canad. J. Research*, (B) 25 (1947) 132–134.

[2] CLARK E. BRICKER, AND N. H. FURMAN, *Anal. Chem.*, 20 (1948) 1123.

Received May 6th, 1949

A PROPOS DU MASQUAGE DU MAGNÉSIUM PAR LE ZINC UNE MÉTHODE POLAROGRAPHIQUE DE DOSAGE DU MAGNÉSIUM

par

D. MONNIER, Y. RUSCONI, P. E. WENGER
Laboratoire de Chimie Analytique et de Microchimie, Université, Genève (Suisse)

A. ÉTUDE DU MASQUAGE

Dans un article précédent[1], nous avons donné une méthode colorimétrique de dosage du magnésium, basée sur la décoloration, par l'hydroxyde de magnésium, de solutions de concentrations connues et constantes de magnéson. Au cours de ces recherches, nous avons constaté que le zinc empêchait le dosage du magnésium. Diverses déterminations ont été faites dans le but d'apporter quelque clarté à ce phénomène de masquage.

L'appareil utilisé est l'absorptiomètre Spekker-Hilger avec le filtre 605 (λ = 5500 Å), (cuve de 4 cm).

1. *Etude du masquage du magnésium par le zinc sur des solutions renfermant des quantités constantes de zinc et des quantités variables de magnésium*

Tous les essais ont été effectués au même p_H (KOH 0.18 N) sur des solutions renfermant $3.6 \cdot 10^{-3}$ ions g/l de zinc et des quantités croissantes de magnésium. Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau I et portés sur la courbe II de la Fig. 1.

TABLEAU I

Zn Ions g/l·10^3	Mg Ions g/l·10^3	D (densité optique)
3.68	0	1.03
3.68	1.65	0.95
3.68	4.12	0.95
3.68	5.75	0.93
3.68	9.9	0.88
3.68	11.5	0.74

---

[1] Dosage spectrophotométrique du magnésium par Y. RUSCONI, D. MONNIER, P. E. WENGER, *Helv. Chim. Acta*, XXXI (1948) 1549.

En l'absence de zinc, on obtient la courbe I de la Fig. 1. D'autre part, la solution de magnéson seul en milieu alcalin, donne une extinction de 1.04. En présence de zinc ($3.68 \cdot 10^{-3}$ ions g Zn par litre), on obtient la courbe II.

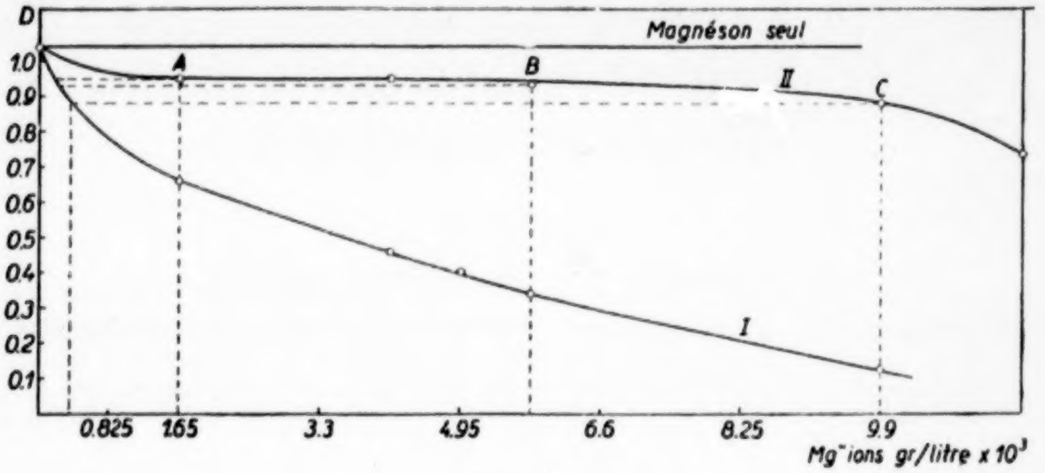


Fig. 1

Les extinctions D sont plus fortes que celles qui correspondent au magnésium réellement en solution, ce qui met en évidence le phénomène de masquage dû à la présence de zinc. Par exemple, pour le point A, on obtient $0.20 \cdot 10^{-3}$ ions g de Mg par litre (magnésium libre) au lieu de $1.65 \cdot 10^{-3}$ ions g de Mg par litre (magnésium total). On a donc $1.44 \cdot 10^{-3}$ ions g de Mg combiné à $3.68 \cdot 10^{-3}$ ions g de Zn. Le rapport Mg/Zn est de 0.4.

Nous avons calculé ce rapport pour quelques points de la courbe II (A, B et C). Nous en avons reporté la valeur dans le tableau ci-dessous.

	Mg total ions g/l	Mg combiné ions g/l	Zn ions g/l	Mg/Zn
A	$1.65 \cdot 10^{-3}$	$1.45 \cdot 10^{-3}$	$3.68 \cdot 10^{-3}$	0.4
B	$5.75 \cdot 10^{-3}$	$5.53 \cdot 10^{-3}$	$3.68 \cdot 10^{-3}$	1.5
C	$9.85 \cdot 10^{-3}$	$9.50 \cdot 10^{-3}$	$3.68 \cdot 10^{-3}$	2.6

Pour des valeurs croissantes de magnésium et à partir du point B, l'effet du zinc se fait moins sentir. Ce phénomène est particulièrement sensible après le point C. Tout se passe alors comme s'il n'y avait plus assez de zinc pour masquer les nouvelles additions de magnésium.

Dans les conditions de p_H auxquelles nous travaillons, le masquage n'est pas total, même en présence d'un excès de zinc.

2. *Étude du masquage dans des solutions dont la quantité de magnésium est constante et celle de zinc variable*

Tous les essais ont été effectués sur des solutions 0.18 N en hydroxyde de potassium et renfermant $4.12 \cdot 10^{-3}$ ions g de magnésium par litre. Le volume total de chaque solution est constant, égal à 50 ml. Les valeurs obtenues sont portées dans le Tableau II et sur la Fig. 2.

TABLEAU II

Zn ions g/l·10^4	D	Zn ions g/l·10^4	D
0	0.46	7.68	0.595
1.54	0.495	12.3	0.83
3.08	0.51	15.4	0.89
6.15	0.55	37.0	0.95
6.45	0.565		

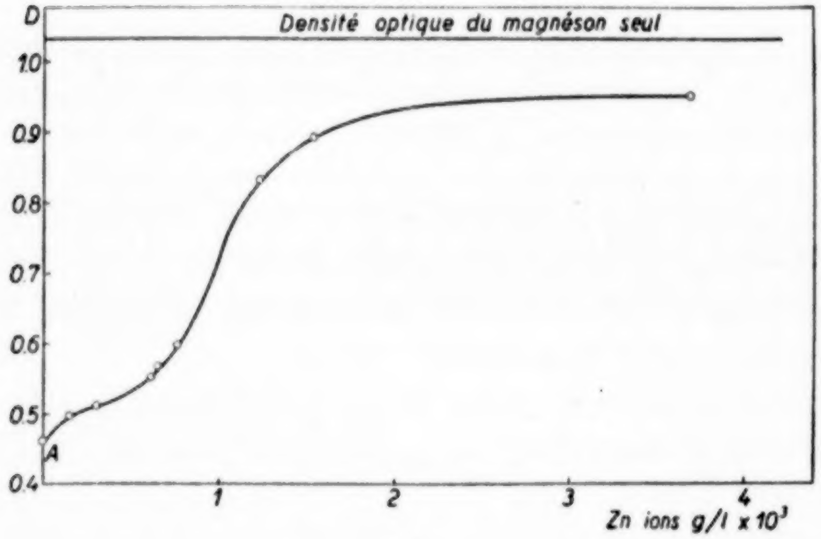


Fig. 2

La concentration du magnésium non masqué a été déterminée par colorimétrie comme indiqué précédemment.

Au début de la courbe, lorsqu'il n'y a pas de zinc en solution, la densité optique D est égale à 0.46 (A). Au fur et à mesure de l'addition de zinc, la coloration s'intensifie, le magnéson reprend peu à peu sa teinte initiale puisque le zinc masque le magnésium. On obtient alors une droite horizontale. Dans cette région, le masquage est indépendant de la quantité de zinc. Le rapport Mg/Zn est de 2 environ. On peut admettre sans préciser davantage, une combinaison dans laquelle entreraient deux atomes de magnésium et un atome de zinc, quoique dans ces conditions de p_H, le magnésium ne soit pas entièrement masqué par le zinc. On constate que, dans ce phénomène, outre le rapport Zn/Mg, le p_H est un facteur à considérer.

3. *Courbes de masquage du magnésium par le zinc en fonction du p_H*

Comme nous venons de le signaler, le p_H joue un rôle très important; c'est pourquoi nous avons entrepris plusieurs séries d'essais, au cours desquels nous avons fait varier systématiquement la concentration en ions hydrogène en maintenant constantes les concentrations de magnésium et de zinc. Nous obtenons ainsi les courbes I, II et III de la Fig. 3.

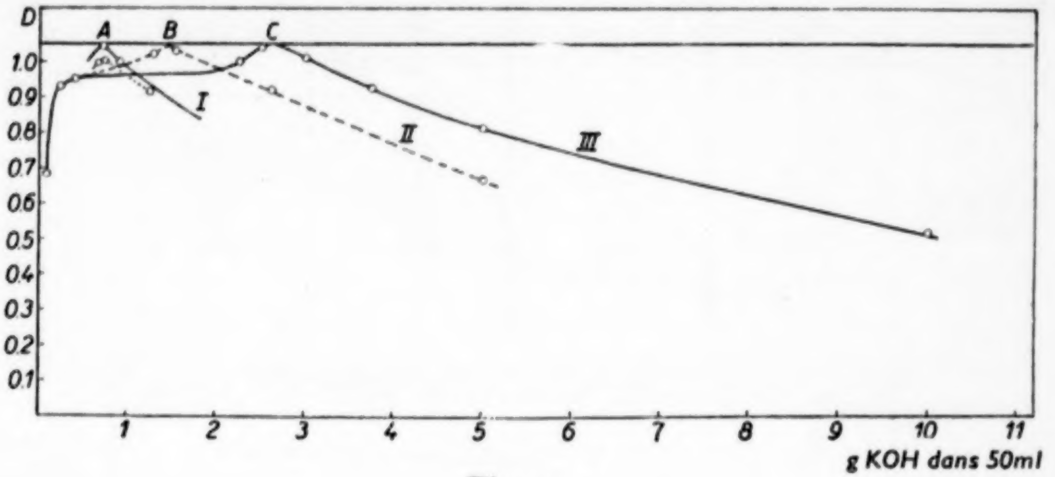


Fig. 3

Pour toutes les courbes, les concentrations en hydroxyde de potassium sont reportées en abcisses. Le volume total reste le même, il est toujours complété à 50 ml par de l'eau distillée.

Courbe I. Volume total de la solution: 50 ml
Concentration en magnésium: $4.12 \cdot 10^{-3}$ ions g/l
Concentration en zinc: $1.81 \cdot 10^{-3}$ ions g/l
Rapport Mg/Zn = 2.3 (A)

Courbe II. Volume de la solution: 50 ml
Concentration en magnésium: $4.12 \cdot 10^{-3}$ ions g/l
Concentration en zinc: $2.14 \cdot 10^{-3}$ ions g/l
Rapport Mg/Zn = 2 (B)

Courbe III. Volume de la solution: 50 ml
Concentration en magnésium: $4.12 \cdot 10^{-3}$ ions g/l
Concentration en zinc: $3.06 \cdot 10^{-3}$ ions g/l
Rapport Mg/Zn = 1.35 (C)

Les points A, B et C se trouvent sur l'horizontale correspondant à la densité optique de magnéson seul. Le magnésium est donc entièrement masqué dans ces conditions. Du moins, il n'est plus sous la forme d'hydroxyde, car il adsorberait une partie du magnéson, ce qui aurait pour effet de diminuer l'intensité de la coloration.

Remarquons aussi que pour un rapport Mg/Zn plus grand que 2.3, le masquage ne peut plus être total, quel que soit le p_H.

On peut supposer, comme nous l'avons fait au paragraphe 2, que pour obtenir ce masquage total il faut au moins un atome de zinc pour deux atomes de magnésium. En outre, on constate aussi que l'effet du p_H est important. Pour une concentration donnée de magnésium et de zinc, le masquage total n'a lieu qu'à un p_H déterminé. Pour des valeurs plus élevées ou plus faibles de celui-ci, une partie de magnésium réapparaît, sous forme d'hydroxyde probablement. L'examen des courbes de la Fig. 3 montre que, plus le rapport Mg/Zn est grand, dans les limites indiquées plus haut, plus le p_H doit être élevé pour obtenir le masquage complet.

Ainsi, pour la courbe I, (point A) le rapport Mg/Zn = 2.3
la concentration en KOH = 0.72 g/50 ml
pour la courbe II, (point B) le rapport Mg/Zn = 2
la concentration en KOH = 1.48 g/50 ml
pour la courbe III, (point C) le rapport Mg/Zn = 1.35
la concentration en KOH = 2.64 g/50 ml

On peut supposer qu'aux points A, B et C, nous sommes en présence d'une combinaison Zn/Mg avec ou sans excès de zinc, le magnésium étant complètement masqué. Au voisinage de ces points, pour des p_H légèrement différents, une partie du composé serait détruit avec formation d'hydroxyde de magnésium.

Remarquons aussi que le point A correspond à la plus petite quantité de zinc nécessaire au masquage total de magnésium. Il donne en même temps les conditions de p_H qui permet ce phénomène. Ces conditions sont résumées dans le tableau suivant:

Volume total 50 ml	
Concentration en magnésium	$4.12 \cdot 10^{-3}$ ion g/l
Concentration en zinc	$1.81 \cdot 10^{-3}$ ion g/l
Concentration en KOH	0.257 mol g/l ($p_H > 13$)

REMARQUE. Nous avons préparé ce composé hypothétique en partant des données ci-dessus et effectué l'analyse de la poudre obtenue. Malgré toutes les précautions prises, nous n'avons pas obtenu de valeur tout à fait reproductible. En réalité, ce corps renferme de l'eau de cristallisation et il se produit probablement des phénomènes d'adsorption. Mais le but de notre travail n'était pas là. Nous désirions mettre au point une méthode de dosage du magnésium plus sensible que celle que nous avons donnée[1]. Les résultats obtenus dans la première partie de ce travail nous ont permis d'y parvenir.

B. DOSAGE POLAROGRAPHIQUE DU MAGNÉSIUM

1. *Généralités.* En se basant sur la réaction zinc et magnésium en milieu très alcalin, on peut, par polarographie, doser le zinc qui ne s'est pas combiné avec le magnésium. La hauteur du saut est fonction de la quantité de magnésium présent.

---

[1] *loc. cit.*

Ce procédé présente les aventages suivants:

a. il est beaucoup plus facile de doser le zinc que le magnésium par polarographie, le potentiel de réduction de ce dernier étant —2.2 V, ce qui nécessite l'emploi de sels de tétraméthylammonium comme solution de base;

b. le zinc donne (en milieu alcalin) par l'analyse polarographique, un saut d'une extrême netteté, permettant ainsi une mesure très précise de la hauteur et par conséquent de la concentration du zinc en excès, ce qui n'est pas toujours le cas lorsqu'on utilise un composé organique comme réactif de précipitation du magnésium. D'autre part, la courbe obtenue pour le magnésium est mal définie et présente un maximum très prononcé;

c. cette méthode permet le dosage direct du magnésium dans ses alliages de zinc, sans séparation préalable, lorsqu'on connaît la teneur en zinc. Cette teneur est facile à déterminer par une analyse polarographique en milieu légèrement acide. Dans ces conditions le magnésium ne gêne pas;

d. on peut faire varier la sensibilité de la méthode en modifiant la sensibilité de l'appareil et la quantité de zinc.

2. *Principe de la méthode*

On ajoute à la solution à analyser une solution de zinc de concentration déterminée, puis de l'hydroxyde de potassium en excès. L'anion zincique réagit avec le magnésium, le précipité formé est filtré. On passe ensuite le filtrat au polarographe pour doser le zinc en excès, non masqué par le magnésium.

3. *Réactifs utilisés*

1. Solution de sulfate de zinc à 0.2% en zinc (8.796 g $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ dans 1 litre d'eau).
2. Solution de sulfate de magnésium à 0.1% en magnésium (10.135 g $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ dans 1 litre d'eau).
3. Solution d'hydroxyde de potassium à 8.9%.

4. *Influence de la concentration d'hydroxyde de potassium*

Il faut que l'hydroxyde de potassium soit en excès pour obtenir des polarogrammes très reproductibles.

Nous avons déterminé cet excès en faisant réagir une solution de zinc (renfermant $5.52 \cdot 10^{-3}$ ions g/litre) et de magnésium ($4.12 \cdot 10^{-3}$ ions g/litre) avec différentes quantités d'hydroxyde. Nous obtenons la courbe suivante (voir Fig. 4):

Pour établir notre courbe d'étalonnage, nous utiliserons 15 ml de la solution d'hydroxyde de potassium à 8.9%, soit 1.335 g/50 ml (voir Fig. 4: point A). A ce point de petites variations de concentration d'hydroxyde de potassium n'influencent pas la grandeur du saut.

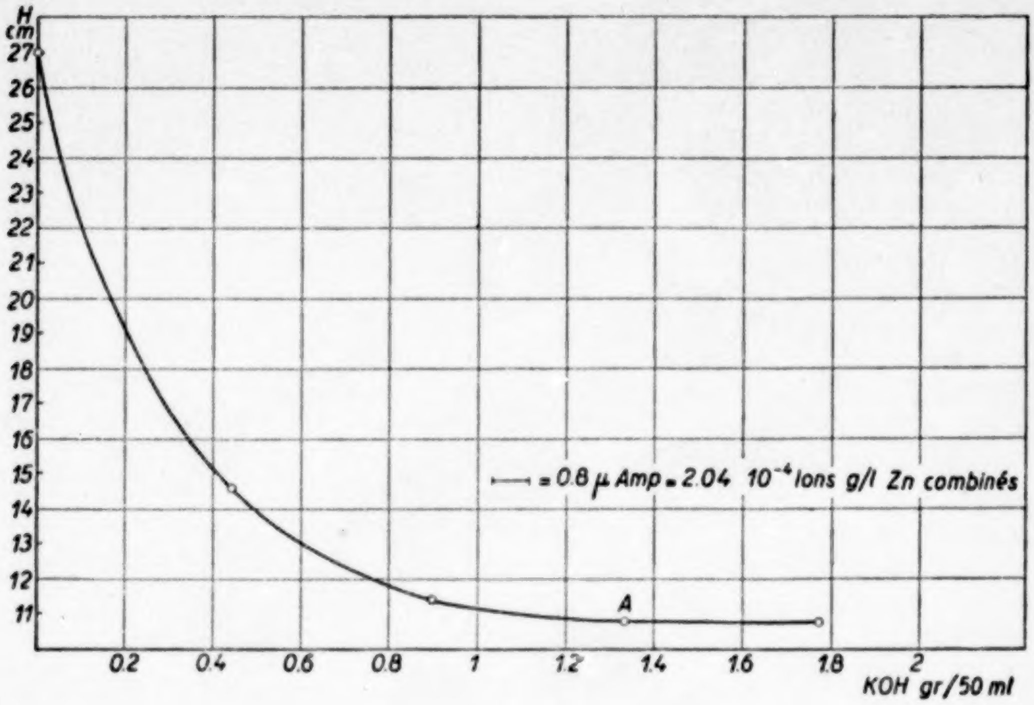


Fig. 4

5. *Stabilité de la solution à analyser*

Nous avons étudié l'évolution de la solution à analyser en fonction du temps. Il est bon de polarographier la solution 30 minutes après la précipitation du composé zinc–magnésium. Les résultats sont alors très reproductibles, la solution évolue trop rapidement pendant les 15 premières minutes.

D'autre part, il est nécessaire de filtrer immédiatement après la précipitation, le précipité gêne l'essai au polarographe.

6. *Établissement de la courbe d'étalonnage*

MODE OPÉRATOIRE

Introduire dans un ballon jaugé de 50 ml:

9 ml de solution de sulfate de zinc à 0.2% de $Zn^{\cdot\cdot}$ ($5.52 \cdot 10^{-3}$ ions g/l)
+ n ml de solution de sulfate de magnésium à 0.1% en Mg. .
+ 15 ml de solution d'hydroxyde de potassium à 8.9%
+ 3 ml de gélatine à 0.04% (pour supprimer le maximum).

On complète à 50 ml avec de l'eau distillée. On agite et on filtre. Il faut attendre 30 minutes après la précipitation avant de commencer l'analyse polarographique, pour que les résultats soient très reproductibles. On chasse l'oxygène dissous dans la liqueur en faisant passer un courant d'hydrogène pendant 7 à 8 minutes. Lorsque les 30 minutes après précipitation sont écoulées, on met en marche le polarographe* en observant les conditions suivantes:

---

* Appareil Sargent — modèle XXI.

tension: 2 volts (E ½ 1.55 V)
tension initiale 0.9 volts } on étudie le polarogramme entre les tensions 0.9
tension finale 1.8 volts } et 1.8 volts
"damping": 2
sensibilité: 0.15

En portant en abscisse la concentration en ions $Mg^{\cdot\cdot}$ (ions g/l) et en ordonnée la hauteur du saut en cm, on obtient la courbe d'étalonnage suivante:

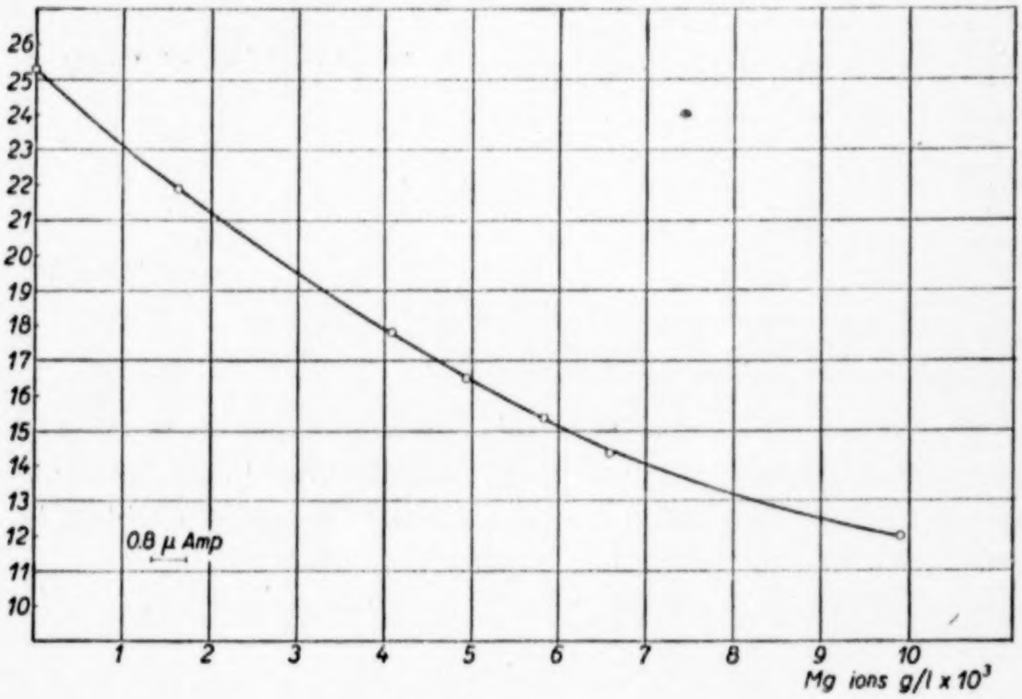


Fig. 5

Les essais ont été effectués à une température de 18° C. Nous avons utilisé un capillaire Sargent S–29351. Dans ces conditions la hauteur de chute du mercure est de 68 cm, le temps de chute des gouttes: 2.6 sec (dans la solution); la masse de mercure: 0.188 g par minute.

7. *Application*

Dosage du magnésium en présence de zinc

1. *Le zinc et le magnésium sont en quantités à peu près équivalentes*
2. *Le magnésium est en excés*

PRINCIPE

a. On détermine la quantité de zinc présente par polarographie (sous forme du cation $Zn^{\cdot\cdot}$).

b. On calcule la quantité de zinc à ajouter pour avoir une concentration totale de $5.52 \cdot 10^{-3}$ ions g/l de zinc et on ajoute celle-ci à la solution à analyser.

c. On alcalinise; le composé insoluble zinc-magnésium est filtré et on polarographie le zinc en excès à l'état d'anion zincique.

d. On détermine la teneur en magnésium, celle-ci étant fonction de la quantité de zinc trouvée.

MODE OPÉRATOIRE

a. Détermination de la quantité de zinc présente (cation Zn˙˙)

On prépare une solution aqueuse des chlorures de ces deux éléments (p_H d'hydrolyse). Et on procède comme suit:

On introduit n ml de cette solution dans un ballon jaugé de 50 ml, puis 20 ml de solution de chlorure de potassium 0.1 N (électrolyte indifférent) et 3 ml de gélatine à 0.04%.

On complète au volume, on agite et on commence l'analyse polarographique après avoir fait passer un courant d'hydrogène pendant 5–10 minutes pour chasser l'oxygène de la solution. On observe les conditions suivantes:

tension: 2 volts
tension initiale: 0.6 volts } les essais s'effectuent dans ces limites.
tension finale: 1.6 volts }
"damping": 2
sensibilité: 0.1

b. Détermination de la quantité de zinc à ajouter

Le polarogramme obtenu la hauteur du saut est mesurée, et on se reporte à la courbe d'étalonnage (Fig. 6) établie au préalable dans ces conditions.

On connaît alors la quantité de zinc présent. Cette quantité m (ion g/l) sera à déduire de la quantité de zinc ($5.52 \cdot 10^{-3}$ ions g/l) à introduire en vue du dosage du magnésium, soit:

$5.52 \cdot 10^{-3} - m$ = quantité de zinc à ajouter (ions g/l) (voir remarque, page 703).

c. Détermination de la quantité de zinc en excès en milieu alcalin (anion zincique)

On procède alors comme nous l'avons indiqué plus haut: on alcalinise, après avoir filtré le composé zinc-magnésium formé, on dose le zinc en excès à l'état d'anion zincique, au polarographe.

Pour les opérations et les conditions à réaliser, voir: paragraphe 6, page 699.

d. Détermination de la teneur en magnésium

On détermine ensuite, en se référant à la Fig. 5, page 700, la teneur en magnésium de l'échantillon à analyser, cette teneur étant fonction de la quantité mesurée de zinc en excès.

On obtient ainsi, très rapidement, sur une même prise, à la fois le pourcentage du zinc et celui du magnésium.

3. *Dosage de petites quantités de magnésium en présence de beaucoup de zinc*

PRINCIPE

C'est le même que dans le précédent, mais il faut tout d'abord éliminer la majeure partie du zinc.

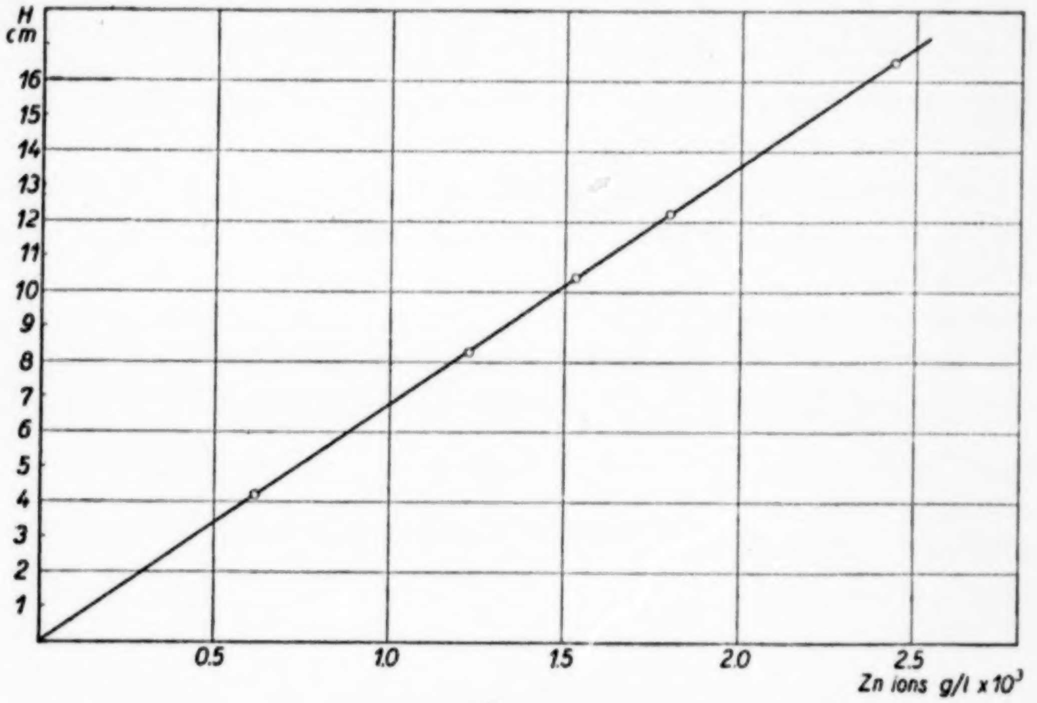


Fig. 6

MODE OPÉRATOIRE

Séparation Zn – Mg

La substance à analyser est attaquée par 50 ml d'une solution d'hydroxyde de potassium (20 g/100 ml). On chauffe et on centrifuge: le zinc se trouve à l'état d'anion zincique dans la liqueur et le magnésium est insolubilisé et accompagné d'une certaine quantité de zinc (comme nous l'avons vu dans la première partie). On lave deux fois avec une solution d'hydroxyde de potassium à 1% et une fois à l'eau. On dissout le composé précipité dans 1–2 ml d'acide chlorhydrique concentré (environ 10 N), et on évapore à sec. On reprend par quelques gouttes d'eau pour éliminer totalement l'acide chlorhydrique et on évapore à sec.

Le résidu est ensuite dissous dans l'eau distillée, on introduit cette solution dans un ballon jaugé de 50 ml et on complète au volume.

Détermination du zinc présent

On effectue l'analyse polarographique du zinc (à l'état de cation) voir page 701, paragraphe a).

On introduit dans un ballon jaugé de 50 ml: une partie aliquote (20 ml) de cette solution, renfermant le cation $Mg^{\cdot\cdot}$ à doser et une certaine quantité de zinc (voir page 9), 20 ml de solution de chlorure de potassium N/10, 3 ml de solution de gélatine à 0.04 % et de l'eau distillée jusqu'à 50 ml.

La hauteur du saut est mesurée et on trouve la concentration de zinc cation présent à l'aide de la courbe d'étalonnage donnée ci-dessus (Fig. 6).

Sur une deuxième partie aliquote, on dose le magnésium en polarographiant le zinc en excès comme nous l'avons vu précédemment, (page 701, paragraphe c) après avoir ajouté au préalable une certaine quantité de zinc pour avoir la concentration totale de $5.52 \cdot 10^{-3}$ ions g/l.

REMARQUE

Lorsqu'on veut convertir la concentration ionique de zinc à ajouter (lue sur le graphique) en ml (x) de solution de zinc à n %, on peut appliquer la formule:

$$x = \frac{a \cdot 100 \cdot 65.38}{n \cdot 20}$$

x: ml de solution à n%
a: concentration de zinc trouvée en ions g/litre (à convertir en ml)
65.38: poids atomique du zinc
n: pourcentage (0.2 dans le cas particulier)

Exemple d'analyse

prise: 2.0028 g d'un mélange de sulfates de zinc et de magnésium renfermant:

0.02 g de Mg: 0.4 g de Zn.

Après séparation de la majeure partie du zinc (comme zincate soluble), à l'aide de l'hydroxyde de potassium, on complète à 50 ml et polarographie sur une partie aliquote (20 ml) le zinc accompagnant le magnésium (en solution légèrement acide).

On trouve: $h = 17.1$ cm correspondant à $2.52 \cdot 10^{-3}$ ions g/l de zinc (voir Fig. 6).

La quantité de zinc à ajouter pour le dosage du magnésium sera:

$5.52 \cdot 10^{-3}$ ions g/l (quantité nécessaire au dosage — $2.52 \cdot 10^{-3}$ ions g/l) = 3.10^{-3} ions g/l.

Pour conventir cette valeur en ml de solution de zinc à ajouter, on applique la formule

$$x = \frac{a \cdot 100 \cdot 65.38}{n \cdot 20}$$

on obtient:

$$\frac{3.10^{-3} \cdot 100 \cdot 65.38}{0.2 \cdot 20} = 4.9 \text{ ml de solution de } Zn^{\cdot\cdot} \text{ à } 0.2\%$$

Sur une deuxième partie aliquote identique (20 ml), on ajoute ces 4.9 ml, de solution de zinc à 0.2%, puis KOH, gélatine (voir page 701) on complète à 50 ml, on polarographie, on obtient une hauteur de 14.6 cm, correspondant à $6.5 \cdot 10^{-3}$ ions g/l de magnésium (ou 0.0195 g) (voir Fig. 5, page 700).

Le résultat théorique est $6.68 \cdot 10^{-3}$ ions g/l ou 0.02 g de magnésium.

RÉSUMÉ

Après une étude du masquage du magnésium par le zinc en milieu alcalin, les auteurs ont mis au point une nouvelle méthode d'analyse polarographique du magnésium.

Cette nouvelle méthode présente de nombreux avantages. Elle est simple et rapide et elle permet un dosage très précis du magnésium en très petites quantités, même en présence de fortes teneurs en zinc.

SUMMARY

After a study of the masking of magnesium by zinc in an alcaline medium the authors have established a new method for the polarographic analysis of magnesium.

This new method has numerous advantages. It is simple and quick and it allows of a very precise determination of magnesium in very small quantities, also in the presence of high concentrations of zinc.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben die Maskierung des Magnesiums durch Zink in alkalischer Lösung untersucht und eine neue Methode zur polarographischen Analyse des Magnesiums ausgearbeitet.

Diese neue Methode weist zahlreiche Vorzüge auf. Sie ist einfach und rasch und erlaubt eine sehr genaue Bestimmung des Magnesiums in sehr kleinen Mengen, auch in Gegenwart eines starken Zinkgehaltes.

Reçu le 3 juin 1949

IN MEMORIAM R. VIOLLIER

Les chimistes analystes Suisses ont éprouvé une grande perte dans la personne du Dr R. VIOLLIER, Président de la Société Suisse de Chimie Analytique et appliquée, décédé en Juin dernier à Bâle. Par ses talents administratifs, par sa haute estime de la recherche scientifique, et par son caractère entraînant si apprécié de tous, il avait beaucoup contribué à donner une impulsion nouvelle à l'activité des chimistes analystes en Suisse.

R. VIOLLIER fit, à l'Université de Genève, d'excellentes études qui le conduisirent au Diplôme de Chimiste, puis au Doctorat ès-Sciences, à la suite de la présentation d'une thèse de Chimie Physique préparée sous la direction de l'éminent professeur PH. A. GUYE. Appelé, en 1909, au poste de Professeur de Chimie et de Technologie à l'Ecole Supérieure de Commerce du Tessin, à Bellinzone, il eut déjà, à cette époque, à s'occuper, dans le laboratoire cantonal du Tessin qui venait d'être créé, de problèmes touchant à l'analyse et au contrôle des denrées alimentaires. Il exerça ensuite d'autres fonctions pédagogiques à Bienne et à Zurich, et fut nommé, en 1931, à l'important poste de Chimiste cantonal de Bâle-Ville, avec mission de donner un cours sur les denrées alimentaires à l'Université de Bâle. Dans cette carrière, il eut à traiter et résoudre de nombreux problèmes de Chimie Analytique pratique; certains d'entre eux conduisirent à d'intéressantes publications, notamment dans le domaine des matières grasses. La grande compétence qu'il acquit dans cette question, fut souvent mise à contribution par les Offices Fédéraux d'Alimentation auxquels il rendit de grands services, surtout pendant la guerre.

En 1945, les chimistes analystes Suisses auxquels il avait su inspirer une grande confiance, l'appelèrent à la Présidence de leur Société. A ces fonctions, il associa la charge qu'il voulut bien accepter, de Secrétaire du Conseil de la Chimie Suisse; dans celle-ci sa connaissance parfaite des trois langues nationales nous fut d'une grande utilité. C'est au titre de représentant particulièrement qualifié de la Chimie Analytique en Suisse, que le Professeur P. WENGER, Directeur des *Analytica Chimica Acta*, le choisit pour faire partie du Comité de Rédaction de ce Journal.

Le départ de cet excellent Collègue, qui fut aussi pour beaucoup d'entre eux, un véritable ami, attrista profondément les chimistes Suisses.

E. BRINER

Président du Conseil de la Chimie Suisse

THE PITTSBURGH CONFERENCE ON ANALYTICAL CHEMISTRY AND APPLIED SPECTROSCOPY

WILLIAM PENN HOTEL – FEBRUARY 15–17, 1950

COMMUNICATION

The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy will be held at the William Penn Hotel, Pittsburgh, Pennsylvania on February 15, 16 and 17, 1950.

The Conference is being jointly sponsored by the Analytical Division of the Pittsburgh Section of the ACS and the Spectrographic Society of Pittsburgh.

An Exposition of Modern Analytical Equipment will be featured at the Conference.

One of the purposes of this preliminary announcement is to invite the contribution of papers. Contributions on all phases of analytical chemistry and applied spectroscopy are welcome and contributors are urged to signify their intentions as soon as possible. An abstract of each paper will appear in the advance program and the abstracts must be received by November 1, 1949. In the meantime, however, contributors are urged to submit the titles of their papers as soon as possible to assist in the planning of the program.

Contributions and communications on organic chemistry, absorption spectroscopy and related subjects should be addressed to Dr J. J. McGovern, *Mellon Institute, Pittsburgh* 13, *Pa.* and material on inorganic chemistry and emission spectroscopy to Mr J. R. Churchill, *Aluminium Research Laboratories, New Kensington, Pa.* Papers on other subjects may be sent to either address. Duplicate copies of correspondence will be greatly appreciated. Abstracts should be submitted in triplicate.

George W. Kelch
Chairman Publicity Committee,
Spectroscopy Society Pittsburgh

Division of Analytical Chemistry
Pittsburgh Section, A.C.S.

BOOK REVIEWS

Synthèses organiques (Organic syntheses). Volume II. Edition d'ensemble révisée des volumes annuels X à XIX. Traduction française par R. MAREY ET G. THOMAS, sous la direction de J. COLONGE. Un volume broché de 566 pages, 2400 fr. français, Masson et Cie, Editeurs, Paris 1949.

Il est toujours agréable de feuilleter un livre neuf qui n'est pas le résultat d'un travail de compilation, mais le fruit d'un travail expérimental considérable; c'est ici le cas; on sait que les auteurs d'*Organic syntheses* mettent au point des préparations de corps rares dans le commerce ou rares à l'état de pureté; on est toujours assuré, en suivant leurs indications, de réussir la synthèse, ce qui n'est pas toujours valable dans le cas du mémoire original. Les rendements qu'ils indiquent ne sont pas multipliés par dix et le matériel qu'ils recommandent est toujours simple. De plus, les mises au point sont accompagnées de notes toujours frappées de bon sens et d'utilité pratique.

Les directeurs de la *Librairie Masson* ont confié la traduction du volume collectif des années 10 à 19 à des gens sachant à la fois l'anglais et la chimie, évoluant dans un milieu de synthèse organique et respectueux de la nomenclature organique (Le mot tryptophanne est bien écrit avec deux n). Cette traduction est agréable; en la comparant à l'original, on voit qu'elle en saisit les nuances. Comme le fond de l'ouvrage américain est excellent, il sera, comme son devancier, traduit en 1935 par M. l'abbé PALFRAY, Mme ET M. TRÉFOUEL, très rapidement épuisé.

Je regrette seulement de voir écrit, avec insistance, chemical*s* abstracts et gr pour l'abréviation de gramme. D'autre part, et cela ne touche pas les traducteurs, nous aimerions — nous, analystes — voir figurer d'autres préparations de réactifs que la diméthylglyoxime et l'acide phénylarsinique, en particulier, de corps comme l'*αα'*-dipyridyle, le néocupferron, les dérivés de l'oxine, l'acide picrolonique, etc, que les marchands ne peuvent ou ne veulent nous fabriquer d'une façon courante, même dans les pays non atteints par la guerre. Mais cela est un point de vue égoïste, la masse des chimistes organiciens, usagers de l'ouvrage, est bien plus considérable que celle des pauvres chimistes destinés à faire leurs analyses. Je signale enfin que les tables de matières et index par fonction, par formule brute, etc, rehaussent singulièrement l'intérêt et la présentation de ce *monument* scientifique.

CLÉMENT DUVAL, Paris

Traité élémentaire de chimie par TROOST ET PÉCHARD. 24ème édition entièrement refondue par G. CHAMPETIER. Editeurs: Masson et Cie, Paris. 1948, 106[illegible] pages. Relié. 2.000 Fr.

Le succès de ce livre de chimie élémentaire s'est prolongé depuis plus d'un demi-siècle. C'est lui que de nombreuses générations d'étudiants ont consulté pendant la préparation aux grandes Ecoles et qu'ensuite nous recherchions d'abord lorsque nous désirions un renseignement.

Le Professeur G. CHAMPETIER a entrepris dans cette nouvelle édition de rénover ce livre sans lui enlever son caractère premier. En particulier, de belles illustrations qui en faisaient le charme ont été conservées. La chimie générale, la chimie organique et la chimie biologique ont été développées. De nombreuses révisions ont été faites. Les méthodes les plus modernes et les procédés industriels récents ont été introduits.

Sont traitées, d'une façon élémentaire, toutes les propriétés chimiques générales: états de la matière, constitution de la matière, lois de la chimie, équilibres chimiques, radio-activité, etc. . .; les propriétés des éléments et des principaux composés organiques et minéraux ainsi que l'état naturel et leur préparation, les procédés industriels et les applications. Il s'agit donc d'un véritable dictionnaire de chimie.

Un index alphabétique très complet permet de retrouver rapidement le renseignement cherché. Nous y voyons figurer les noms les plus modernes et les plus variés: bunas, permutites, plutonium, silicones, ypérite, etc.

Nul doute que ce livre ainsi rajeuni par G. Champetier ne retrouve son succès d'autrefois auprès de l'étudiant et du chimiste.

G. Charlot

Précis d'analyse qualitative, par R. Flatt. Editeur: F. Rouge, Lausanne (Suisse) 1949. 237 pages.

Ce précis d'analyse qualitative est destiné tout spécialement aux étudiants débutants. Il leur rappelle les notions élémentaires qu'ils doivent connaître avant d'entreprendre des études de chimie.

La première partie de cet ouvrage est consacrée à l'étude des notions fondamentales: atomes, molécules, équilibres chimiques, oxydation et réduction, complexes etc. L'exposé théorique est illustré de nombreux problèmes numériques, ce qui peut avoir un grand intérêt.

Dans la deuxième partie, l'auteur décrit les réactions des cations et des anions les plus importants. Il ne propose les réactifs organiques que lorsque les réactifs minéraux ne donnent pas satisfaction, l'utilisation de la technique microchimique étant réservée à des étudiants plus avancés ayant de bonnes connaissances de chimie organique.

Enfin la troisième partie donne la marche de l'analyse: essais préliminaires, cations, anions, désagrégations et essais complémentaires.

A la fois élémentaire, très clair et complet, ce précis sera certainement très apprécié dans l'enseignement de la chimie analytique et comme guide de laboratoire dans l'industrie.

Y. Rusconi